# Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Acylanthranile und über eine neue Chinolinsynthese.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu

Tübingen

Vorgelegt von

PAUL WEISERT

aus Tübingen.

Tübingen 1928

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

Dekan: Professor Dr. Knopp.
Referent: Professor Dr. A. Kliegl.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

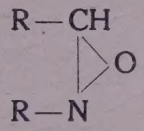
Gleichzeitig erlaube ich mir dem Vorstand des Chem. Instituts, Herrn

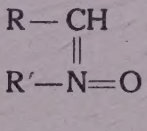
Professor Dr. J. Meisenheimer,

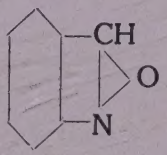
für das mir stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

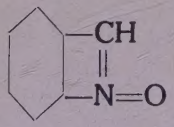
# Theoretischer Teil.

Durch die Arbeiten von E. Bamberger und seinen Mitarbeitern[1]) „Über die Konstitution des Anthranils" kann als erwiesen angesehen werden, daß das Anthranil ein durch intramolekulare Wasserabspaltung entstandener Oxim-N-äther ist. Je nachdem man diesen Stickstoffäthern die ältere zyklische Formulierung (I) oder die neuere Nitronformel (II)[2]) zuerteilt, wird man dem Anthranil die entsprechenden Formeln III oder IV geben.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Dagegen bestehen noch immer die lebhaftesten Meinungsverschiedenheiten bezüglich der Konstitution der Acylanthranile, die bei der Einwirkung von Säureanhydriden (auch Säurechloriden) auf Anthranil, weiter durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acylanthranilsäuren und auf verschiedenen anderen Wegen erhalten wurden. Hier stehen sich zwei Formulierungen gegenüber; die von den Entdeckern des Benzoylanthranils Friedländer

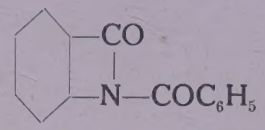
---

[1]) E. Bamberger, B. 36, 819, 836, 2042 (1903); B. 37, 966 (1904); B. 39, 4252 (1906); B. 42, 1647, 1707 (1909); J. p. Ch. 81, 254 (1910); B. 44, 1966 (1911); B. 48, 537 (1915); B. 51, 606, 613 (1918); H. ch. A. 7, 814 (1924). — E. Bamberger und E. Demuth, B. 34, 3874, 4015 (1901); B. 36, 829 (1903). — E. Bamberger und F. Elger, B. 36, 1611, 3645 (1903). — E. Bamberger und A. Fodor, B. 42, 2573 (1909); B. 43, 3321 (1910). — E. Bamberger und S. Lindberg, B. 42, 1723 (1909); B. 43, 121 (1910). — E. Bamberger und J. Lublin, B. 42, 1676 (1909).

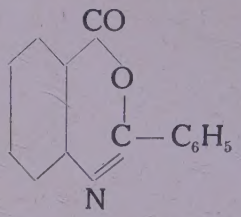
[2]) H. Staudinger und K. Miescher, H. ch. A. 2, 554, Anm. 5 (1919).

und Wleugel[3]) aufgestellte Laktamformel (V) und die von Angeli und Angelico[4]) in Vorschlag gebrachte Lakton- oder Benzoxazonformel (VI).

V.



VI.



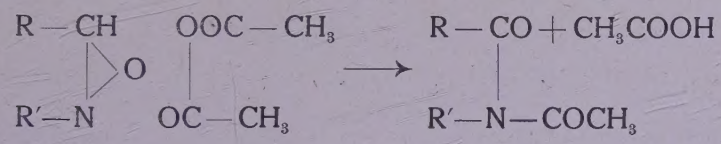
Für die erstere treten Anschütz und Mitarbeiter[5]), Bogert[6]) und — mit besonderem Eifer — Heller[7]) ein; für die zweite haben sich entschieden Mohr[8]), Schröter[9]) und Mumm[10]), während Bamberger anfangs die Laktamformel[11]) gebrauchte, später aber sich für die Laktonstruktur[12]) aussprach. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln war bis jetzt trotz des beigebrachten sehr reichlichen experimentellen Materials nicht zu treffen. Den „endgültigen" Beweisen für die eine Formel sind immer wieder Einwände und Gegenbeweise entgegengehalten worden. Ich glaube darauf verzichten zu können, hier näher auf die Einzelheiten des Streites einzugehen, da eine Zusammenfassung darüber bereits in der von G. Heller[13]) geschriebenen, in der Sammlung chemisch-technischer Vorträge erschienenen Monographie über das Anthranilproblem vorliegt.

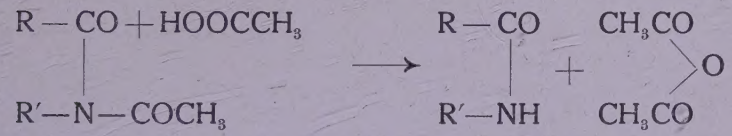
Nur das möchte ich kurz ausführen, daß ebenso, wie das Verhalten der Acylanthranile, auch ihre Bildung aus Anthranil oder Acylanthranilsäuren keine absolut sicheren Schlüsse auf die Konstitution gestattet. Säureanhydride lagern gewöhnlich Oxim-N-

---

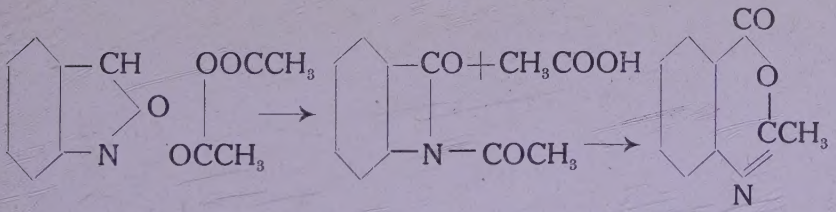
[3]) B. 16, 2227 (1883).
[4]) G. J. Ch. 30, 268 (1900).
[5]) R. Anschütz und O. Schmidt, B. 35, 3470 (1902). R. Anschütz, O. Schmidt und A. Greiffenberg, B. 35, 3447, 3480 (1902).
[6]) Bogert und Mitarb. Am. Soc. 33, 949 (1911), C. 1911, II. 561.
[7]) Gustav Heller, B. 36, 2762 (1903); J. p. Ch. 80, 330 (1909); B. 43, 3365 (1910); B. 48, 1183 (1915); B. 53, 731 (1920). Heller und Fiesselmann, A. 324, 134 (1902). — Heller und W. Tischner, B. 43, 2574 Anm. (1910). — Heller und H. Lauth, B. 52, 2295 (1919).
[8]) E. Mohr und Fr. Köhler, B. 40, 997 (1907); J. p. Ch. 80, 521 (1909). — E. Mohr und Th. Geis, B. 41, 798 (1908).
[9]) B. 40, 1610 (1907); B. 53, 230 (1920). — O. Schröter und Eisleb, A. 367, 101 [1909].
[10]) E. Mumm und H. Hesse, B. 43, 2505 (1910). — Mumm, Hesse und H. Volquartz, B. 48, 382 (1915).
[11]) B. 36, 819 (1903).
[12]) B. 42, 1647 (1909).
[13]) Sammlung chem.-techn. Vorträge 23, 327 (1917).

Äther in Säureamide um; dabei entstehen als Zwischenprodukte sekundäre Säureamide, wie zuerst Beckmann[14]) durch Isolierung des Dibenzoylbenzylamins bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf N-Benzoylbenzaldoxim und auf kryoskopischem Wege bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die genannten Oxim-N-äther nachgewiesen hat, und wie neuerdings durch Versuche von A. Kliegl und Th. Beck[15]) mit N-Phenylbenzaldoxim und p-Nitrobenzaldoxim-N-phenyl-o-carbonsäureester bestätigt wurde.

1. 

2. 

Die Übertragung der vorstehenden Formulierung 1 auf die Reaktion zwischen Anthranil und Säureanhydriden, die insofern einen Ausnahmefall bildet, als hier die Wiederabspaltung des Säurerestes nach 2 nicht mehr stattfindet, führt ohne weiteres zur Laktamformel, nach der die Acylanthranile sekundäre Säureanilide darstellen. Es scheint aber sehr wohl möglich, daß dann Umlagerung in die stabilere Laktonform erfolgt.



Die Bildung der Acylanthranile aus Acylanthranilsäuren kann ebenfalls gleich gut mit der Laktam- wie mit der Laktonformel erklärt werden[16]).

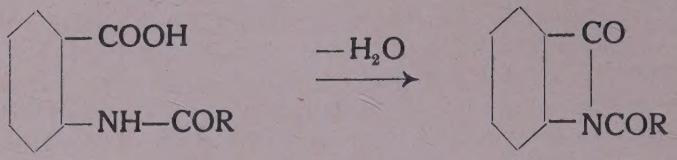
---

[14]) B. 23, 3331 (1890); B. 26, 2272 (1893).

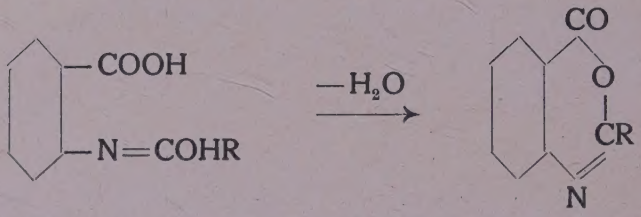
[15]) Dissertation Th. Beck, Tübingen 1923.

[16]) Siehe indes Schröter und Eisleb (A. 367, 101 [1909]; B. 53, 230 [1920]), die darauf hinweisen, daß nur solche Acylanthranilsäuren, die in der tautomeren Form RN = C (OH) R' reagieren können, befähigt sind, monomolekulare Anhydride zu bilden.

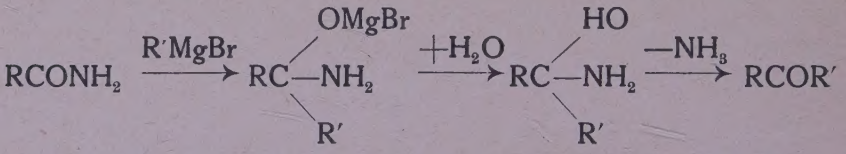
1.



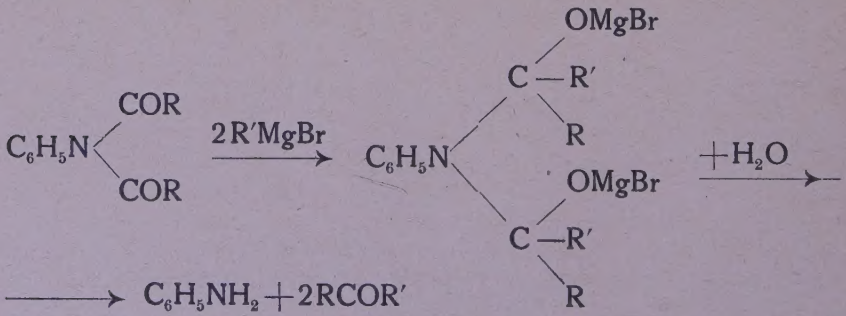
2.



Der erste Teil der vorliegenden Arbeit stellt nun einen Versuch dar, die Frage nach der Konstitution der Acylanthranile durch Einwirkung von Organomagnesiumhaloiden auf die Acylanthranile zu entscheiden. Ich bin dabei von der — wie sich im Laufe der Arbeit herausstellte — nicht zutreffenden Ansicht ausgegangen, daß primäre und sekundäre Säureanilide (= mono- und diacetylierte aromatische Amine) mit Organomagnesiumhaloiden analog reagieren, wie primäre Säureamide. Diese liefern, wie zuerst Béis[17]) festgestellt hat, beim Zerlegen der zunächst entstehenden Additionsverbindungen mit Wasser Keton und Ammoniak.

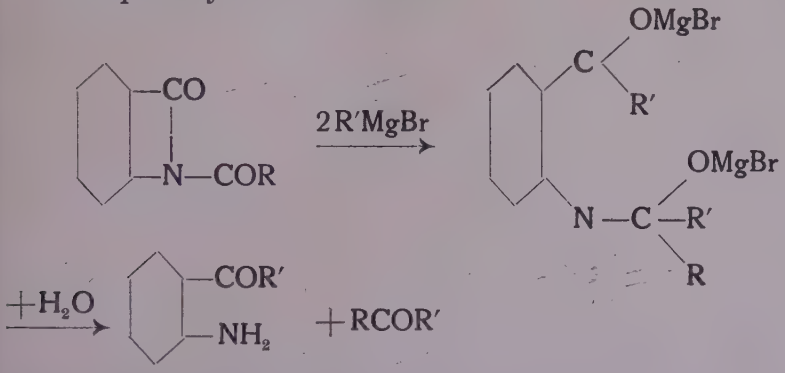


Somit habe ich erwartet, daß ein diacyliertes Säureanilid als Endprodukte zwei Moleküle Keton und ein Molekül Anilin liefert.

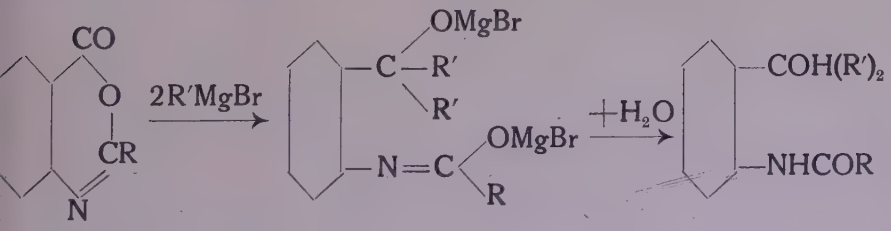


[17]) C. r. 137, 575 (1903); C. 1903, II. 1110.

Da die Acylanthranile, so sie die Laktamstruktur besitzen, sekundäre Säureanilide[18]) sind, mußten sie (immer unter der Voraussetzung der Richtigkeit obiger Annahme über das Verhalten sekundärer Säureanilide gegenüber Organomagnesiumverbindungen) ein Molekül Keton und ein Molekül o-Aminophenylketon liefern.




Kommt ihnen dagegen die Laktonstruktur zu, so war zu folgern, daß sie mit Organomagnesiumhaloiden analog Säureestern und Laktonen unter Bildung von tertiären Alkoholen reagieren. Das Resultat mußte also ein (o-Acylaminophenyl)-dialkyl- oder arylcarbinol sein.

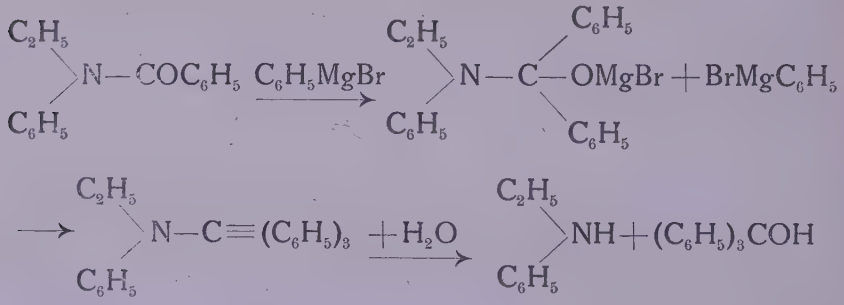



Die Reaktion wurde durchgeführt mit Acetyl- und Benzoylanthranil einerseits und Methylmagnesiumjodid, Äthyl-Isopropyl- und Phenylmagnesiumbromid andererseits. In allen Fällen erhielt ich in Ausbeuten von 75 bis 90 % die entsprechenden Carbinole, von denen eines, das o-Acetylaminotriphenylcarbinol, bereits von Baeyer, Villiger und Basset[19]) beschrieben worden war. Der von den genannten

[18]) Worauf zuerst Mohr hingewiesen hat. J. p. Ch. 80, 521 (1909).
[19]) B. 37, 3191 (1904).

Autoren zur Darstellung eingeschlagene Weg — Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Anthranilsäuremethylester und Acetylierung des hiebei resultierenden o-Aminotriphenylcarbinols — konnte bei entsprechendem Austausch des Phenylmagnesiumbromids gegen andere Organomagnesiumhaloide auch zur Identifizierung der übrigen erhaltenen Carbinole benützt werden.

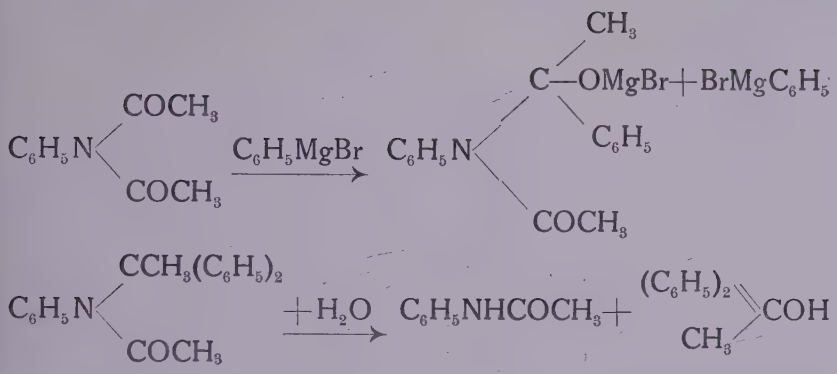
Dieses Ergebnis schien durchaus für die Laktonformel der Acylanthranile zu sprechen. Um aber ganz sicher zu gehen, war es doch nötig, die gemachte Voraussetzung experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Der Versuch, sekundäre Säureanilide mit Organomagnesiumhaloiden reagieren zu lassen, scheint noch nie angestellt worden zu sein; wenigstens habe ich in der Literatur nichts darüber finden können. Indes stieß ich bei dem diesbezüglichen Literaturstudium auf eine Arbeit von M. Busch und M. Fleischmann[20]) über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Äthylbenzoylanilin, die das Resultat des beabsichtigten Versuches zweifelhaft erscheinen ließ. Busch hat nämlich gefunden, daß Äthylbenzoylanilin der Hauptsache nach mit zwei Molekülen Phenylmagnesiumbromid reagiert unter Bildung von Triphenylmethyläthylanilin, das mit Wasser leicht in Triphenylcarbinol und Äthylanilin zerfällt.



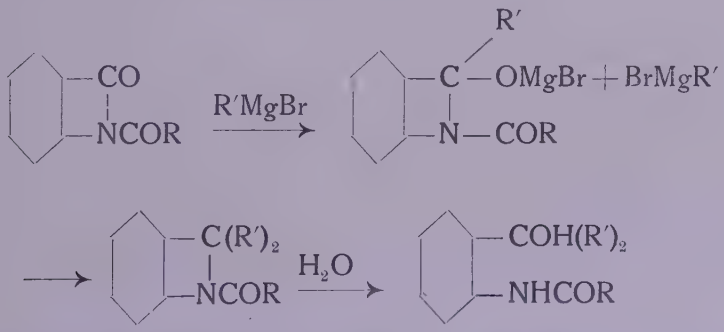
Bei meinen Versuchen mit Diacetanilid stellte sich nun heraus, daß nur in untergeordnetem Maße die Reaktion in der von mir erwarteten Weise verläuft. Die erhaltene Menge Anilin war sehr gering; Acetophenon konnte überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Als Hauptprodukte ergaben sich Acetanilid und Diphenylmethylcarbinol. Im wesentlichen war also nur eine Acylgruppe mit dem Phenylmagnesiumbromid in Reaktion getreten, und zwar in einer Weise, die ganz dem Versuch von Busch und Fleischmann entspricht.

---

[20]) B. 43, 2553 (1910).



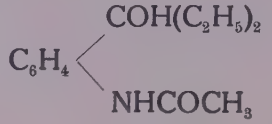
Damit verloren meine Versuche mit den Acylanthranilen leider die Beweiskraft: die Entstehung der tertiären Carbinole ließ sich nunmehr ebensogut mit der Laktamformel der Acylanthranile, wie mit der Laktonformel erklären.

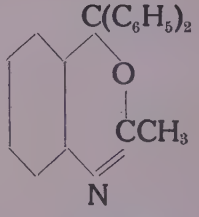


Die Konstitutionsfrage der Acylanthranile ist demnach auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht zu lösen.

Bei dem ersten Versuch der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloid (Äthylmagnesiumbromid) auf ein Acylanthranil (Acetylanthranil), bei dessen Aufarbeitung das mit Wasser unter Zusatz von verdünnter Mineralsäure zersetzte Reaktionsprodukt zwecks Entfernung von Äther und unverändertem Bromäthyl mit Wasserdampf behandelt worden war, erhielt ich nicht das oben erwähnte tertiäre Carbinol (VII), das bei 91,5 bis 92° schmilzt, sondern eine ölige, nicht kristallisierbare Substanz von ausgesprochen basischen Eigenschaften, die

sich aus der bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden sauren Flüssigkeit beim Übersättigen mit Ammoniak ausschied. Der Stoff lieferte ein gut kristallisierendes Pikrat. Er stellte seiner Zusammensetzung nach ein Anhydrisierungsprodukt des Carbinols dar, das, wie nachträglich festgestellt wurde, aus diesem beim Erwärmen mit verdünnter Säure entsteht. Eine ähnliche Anhydrisierung ist bereits Baeyer, Villiger und Basset[21]) beim o-Acetyl-aminotriphenylcarbinol beobachtet worden. Sie kann dort bewirkt werden durch Erhitzen des o-Acetylamino...carbinols mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat[22]). Baeyer, Villiger und Basset formulieren dieses Anhydroprodukt, das sich auch beim Erhitzen des o-Acetylamino...carbinols im Vakuum bildet, als ein 2,4-Benzoxazin (VIII).

VII. 

VIII. 

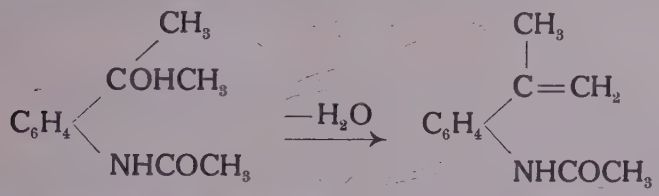
Durch Erwärmen mit Mineralsäure läßt sich hier die Anhydrisierung des Carbinols nicht bewerkstelligen; 20prozentige Salzsäure führt zum o-Acetylaminocarbinolchlorid, 10prozentige Salzsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe zum o-Aminocarbinolchlorhydrat. Die Basizität des Anhydrisierungsproduktes ist sehr gering (kaum löslich in 7prozentiger Salzsäure), ist aber noch zu erkennen an der Fähigkeit zur Pikratbildung. Gegen Säure ist der Anhydrokörper sehr unbeständig; wässrig-methylalkoholische Salzsäure, ja sogar schon Eisessig regenerieren daraus das Carbinol. Die von mir aus (o-Acetylaminophenyl)-dialkylcarbinolen durch Erwärmen mit Mineralsäuren erhaltenen Anhydroprodukte lassen sich zwar auch bereiten durch Erhitzen der Carbinole für sich im Vakuum oder mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, unterscheiden sich aber von dem Anhydrisierungsprodukt des o-Acetylaminotriphenylcarbinols durch ihren ausgesprochen basischen Charakter und ihre Beständigkeit gegen Mineralsäuren. Aus diesem Grunde glaubte ich zu-

---

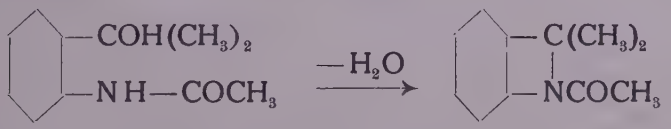
[21]) B. 37, 3191 (1904).

[22]) Nach eigenem Versuch; Baeyer, Villiger und Basset haben das Anhydroprodukt unmittelbar aus dem o-Amino...carbinol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten.

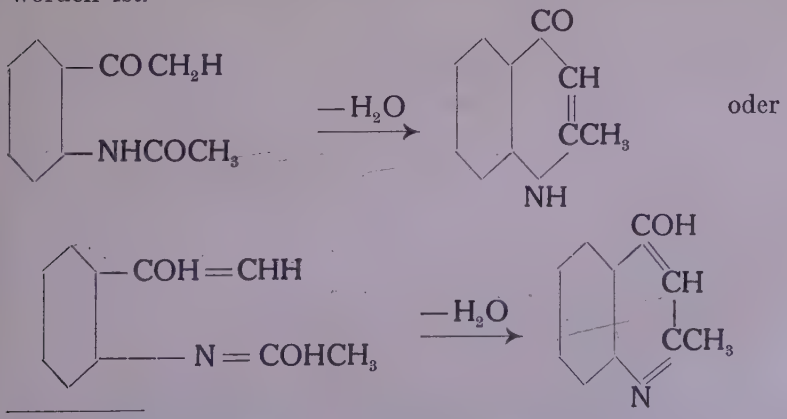
nächst die Baeyersche Formulierung auf meine Produkte nicht übertragen zu dürfen, zumal eine intramolekulare Wasserabspaltung hier beim Vorhandensein von Alkylgruppen noch in verschiedener anderer Weise denkbar ist. Die Möglichkeit der Bildung einer Olefindoppelbindung durch Wasserabspaltung gemäß der nachstehenden Formulierung:



mußte allerdings von vornherein ausgeschieden werden, da hiemit der basische Charakter der Anhydrisierungsprodukte nicht vereinbar ist. Aus dem gleichen Grunde kam auch eine Wasserabspaltung unter Bildung eines Laktam-Vierringes nicht in Frage, ganz abgesehen von der zu vermutenden großen Unbeständigkeit eines derartigen Gebildes.

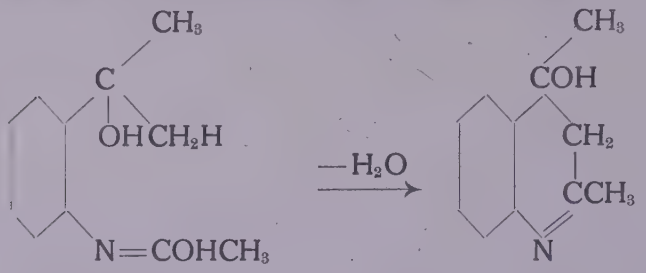


Dagegen glaubte ich ernstlich in Betracht ziehen zu müssen eine Wasserabspaltung ähnlicher Art, wie sie zuerst von Camps[23]) bei (o-Acylaminophenyl)-alkylketonen beobachtet und seither mehrfach zur Darstellung von Oxychinolinen verwendet worden ist.



[23]) B. 32, 3228 (1899); Arch. f. Pharm. 237, 659; C. 1900, I 426; A. f. Ph. 239, 591; C. 1901, II 1228.

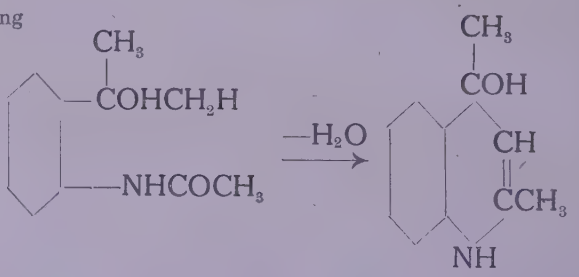
Eine solche Wasserabspaltung [24]) würde in meinem Falle zu 4-Oxy-3,4- bzw. 1,4-dihydrochinolinderivaten führen.



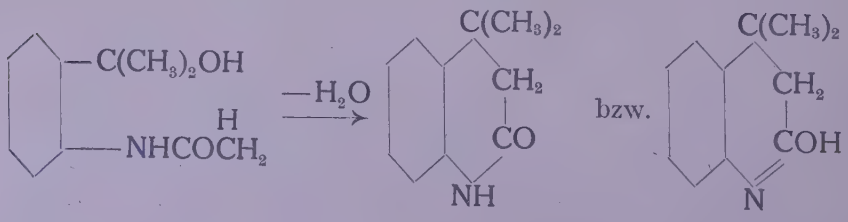

Bei Verfolgung dieser Idee ergaben sich indes alsbald Unstimmigkeiten; es mußte auffallend erscheinen, daß sich die nach der gegebenen Formulierung im Molekül anzunehmende Hydroxylgruppe durch Essigsäureanhydrid und wasserfreies Natriumacetat weder acetylieren noch in Form von Wasser unter Bildung eines Chinolinhomologen abspalten ließ. Weiterhin war zu erwarten, daß bei der Anhydrisierung des (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinols ein äquimolekulares Gemisch zweier racemischer Verbindungen entstehen würde, da beim Ringschluß zwei Kohlenstoffatome (×) asymmetrisch werden müßten.

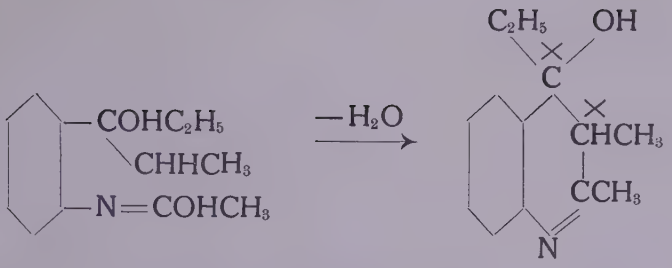
---

[24]) Die Formulierung




kommt nicht in Betracht, weil auch (o-Acetylaminophenyl)-diisopropylcarbinol (Formel s. u. S. 27), dem die für diese Art der Anhydrisierung erforderliche $CH_2$-Gruppe fehlt, sich anhydrisieren läßt. Eine weitere Möglichkeit der Wasserabspaltung, gemäß der folgenden Formulierung:





Nun erwies sich aber das Anhydroprodukt als vollständig einheitlich. Ungeachtet dieser Widersprüche gelang es leicht, durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd aus dem Anhydrokörper ein weiteres Molekül Wasser abzuspalten und so zu Chinolinhomologen zu gelangen, was ganz entschieden für die Oxydihydrochinolinformel zu sprechen schien.

Zu denselben Chinolinhomologen gelangt man unmittelbar durch Erhitzen der o-Acylamino...carbinole mit Phosphorpentoxyd. Es ließen sich auf diese beiden Arten gewinnen außer dem bereits bekannten 2,4-Dimethylchinolin (IX)[25] und 2-Methyl-4-phenylchinolin (X)[26], die noch unbekannten Verbindungen:

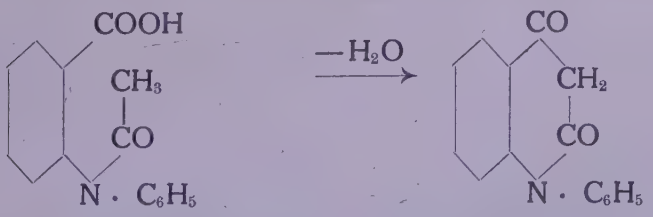
2,3-Dimethyl-4-äthylchinolin (XI) aus (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol,

2-Phenyl-3-methyl-4-äthylchinolin (XII) aus (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol,

2,3-Dimethyl-4-phenylchinolin (XIII) aus (o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinol.

---

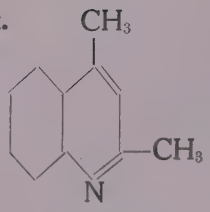
wie sie ähnlich bei der Darstellung von N-Phenyl-$\gamma$-oxy-$\alpha$-chinolon aus N-Phenylanthranilsäure und Essigsäureanhydrid erfolgt (C. 1915, II, 1034 Patent Kl 12 p Nr. 287 803 der Höchster Farbwerke),

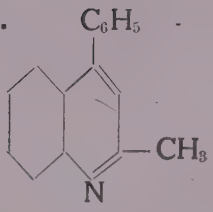


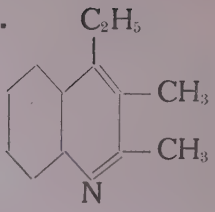
wurde durch die Feststellung ausgeschlossen, daß auch (o-Benzoylaminophenyl)-dialkylcarbinole durch Erwärmen mit Säure, wenn auch etwas schwieriger sich anhydrisieren lassen.

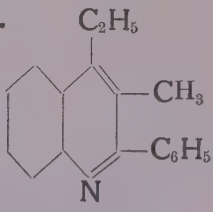
[25]) Königs und Mengel, B. 37, 1325 (1904).

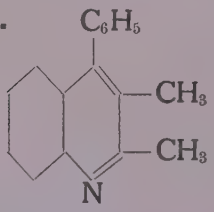
[26]) Geigy und Königs, B. 18, 2406 (1885).

IX. 

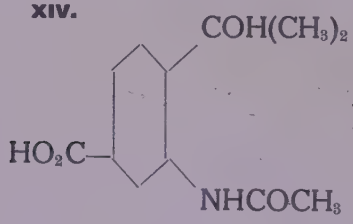
X. 

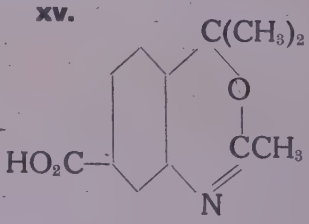
XI. 

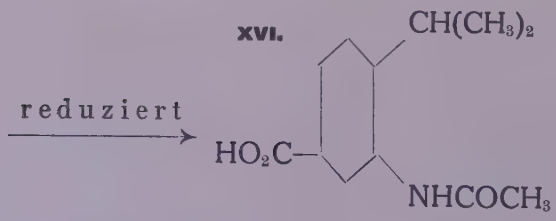
XII. 

XIII. 

Die erwähnten Unstimmigkeiten haben zu einem eingehenden Literaturstudium Veranlassung gegeben, im Verlauf dessen ich auf eine Arbeit von O. Widmann[27]) aus dem Jahre 1883 stieß, die sich mit der 3-Acetylamino-4-oxyisopropyl-1-benzoesäure (XIV) beschäftigt. Widmann hat gefunden, daß diese Säure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ebenso beim Behandeln mit Salzsäure unter Abspaltung von Wasser in eine Substanz übergeht, die neben saurem gleichzeitig ausgesprochen basischen Charakter besitzt. Er bezeichnet die Verbindung als Methylcumazonsäure und spricht ihr die Konstitution eines 2,4-Benzoxazins (XV) zu.

XIV. 

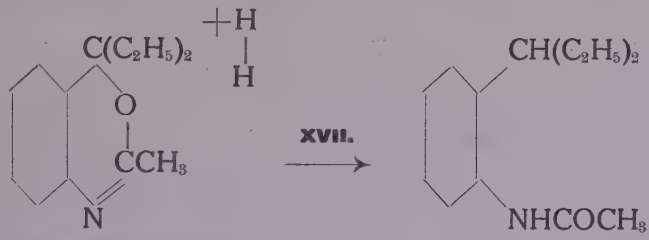
XV. 

XVI. 

[27]) B. 16, 2576 (1883).

Der Beweis für diese Konstitution wurde durch Reduktion der Verbindung mit Natriumamalgam geführt, wobei eine 4-Isopropyl-3-acetamido-1-benzoesäure (XVI) resultierte. Die Erfahrungen, die Widmann an seiner Acetamido-oxyisopropylbenzoesäure gemacht hat, entsprechen meinen Ergebnissen bei den Acylaminophenyl... carbinolen. Auch das Verhalten meiner daraus erhaltenen basischen Anhydroprodukte ist analog. Der Anhydrokörper des (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinols (VIII) läßt sich z. B. durch Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung glatt zu 3-(o-Acetylaminophenyl)pentan (XVII) reduzieren.

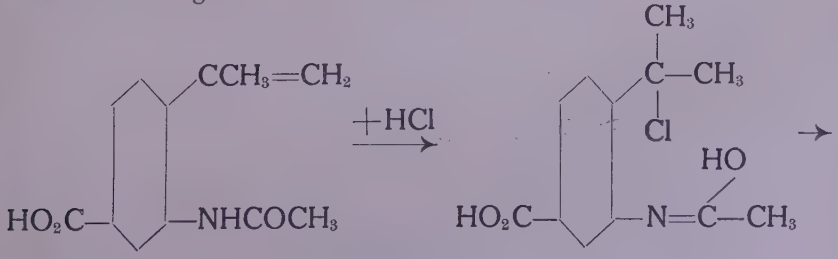
VIII

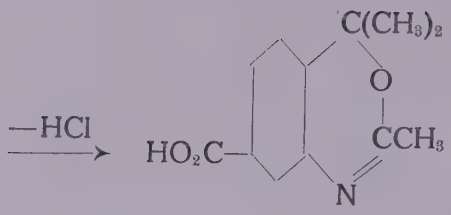



Damit ist festgestellt, daß in den Anhydroprodukten tatsächlich Benzoxazine vorliegen.

Die beobachteten Unterschiede in der Basizität der Anhydrokörper, ihre verschiedene Beständigkeit gegen Mineralsäuren und die damit im Zusammenhang stehende größere oder geringere Neigung der entsprechenden Carbinole sich mit Mineralsäuren zu anhydrisieren, müssen durch den Einfluß erklärt werden, den aromatische Reste als Substituenten am Benzoxazinring ausüben. o-Acetylaminotriphenylcarbinol läßt sich durch Mineralsäure gar nicht anhydrisieren. Zur Anhydrisierung des (o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinols ist 30prozentige Salzsäure nötig, beim (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol kommt man schon mit 20prozentiger Salzsäure zum Ziel, ist nur eine Phenylgruppe vorhanden, so gelingt die Anhydrisierung mit 7prozentiger Salzsäure glatt.

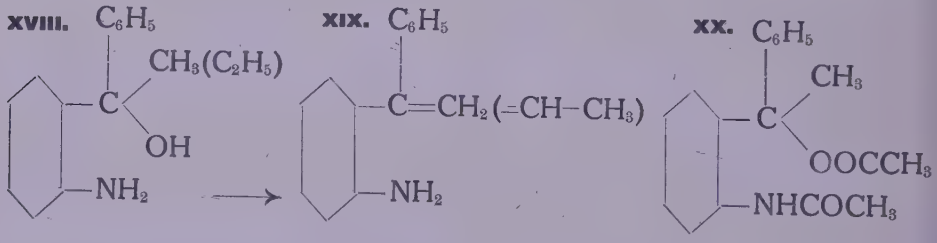
Widmann hat weiter beobachtet, daß seine Methylcumazonsäure auch entsteht, wenn o-Acetylamino-propenyl-benzoesäure mit Salzsäure gekocht wird.






Man kann sich vorstellen, es erfolge zunächst Anlagerung von Chlorwasserstoff an die doppelte Bindung derart, daß das Chlor an das tertiäre Kohlenstoffatom tritt; hierauf werde Chlorwasserstoff unter Ringschluß wieder abgespalten. Auch diese Art des Benzoxazinringschlusses hat sich bei meinen Ausgangsstoffen bzw. aus den durch Wasserabspaltung daraus erhältlichen noch zu besprechenden Olefinen verwirklichen lassen.

Weiterhin wurde ich aufmerksam auf eine Arbeit von Störmer und Finke[28]), die als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Cinnolinderivaten das (o-Aminodiphenyl)-methyl- und äthylcarbinol (XVIII) benützt haben. Daraus werden zunächst durch Erhitzen mit 30- bis 35prozentiger Schwefelsäure o-Aminodiphenyläthylen bzw. o-Aminodiphenylpropylen (XIX) dargestellt.




Bei dieser Gelegenheit stellten die genannten Autoren auch die Acetylverbindung des o-Amino-diphenyläthylens sowohl durch Acetylierung des Äthylenderivates in der Kälte als auch durch Erhitzen von (o-Aminodiphenyl)-methylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dar. Im letzteren Falle ist die Bildung des Carbinolesters (XX) Smp. 160 bis 162° als Zwischenprodukt beobachtet worden; jedoch wird keine Analyse dafür angegeben. Das schien im Widerspruch zu stehen mit meinen Ergebnissen, denn nach diesen war zu erwarten, daß beim Erhitzen von (o-Aminodiphenyl)-methylcarbinol

[28]) B. 42, 3123 (1909).

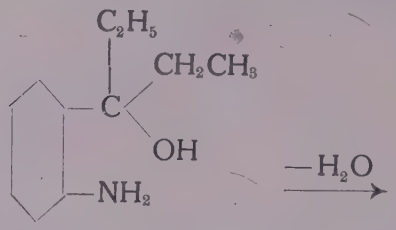
mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat der Benzoxazinringschluß eintreten würde. Deshalb war es notwendig, die Angaben von Störmer und Finke nachzuprüfen. Das von diesen beschriebene N-Acetyläthylen erhielt ich richtig durch Behandlung des Aminoäthylenderivates mit Essigsäureanhydrid. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Aminocarbinol entstand zuerst das N-Acetylcarbinol. Dieses aber wie auch das nichtacetylierte Carbinol ergaben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat weder das N-Acetyläthylen Smp. 122°, noch den Ester (XX) Smp. 160 bis 162°, noch das von mir erwartete Benzoxazin Smp. 61,5°, sondern eine Substanz vom Smp. 66,5 bis 67°, die keine basischen Eigenschaften besaß, aber ungesättigten Charakter hatte. Die Verbrennungen ergaben kein ganzzahliges Atomverhältnis, obwohl die Substanz nach der kristallographischen Untersuchung[29]) einheitlich war. Ich vermute, daß hier Mischkristalle von o-Acetylaminodiphenyl-äthylen mit dem Ester (XX) vorliegen. Die Angelegenheit bedarf aber noch der weiteren Bearbeitung. Jedenfalls steht fest, daß das Verfahren zur Benzoxazingewinnung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hier versagt. Bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure geht die fragliche Substanz ebenso wie o-Acetylaminodiphenyläthylen glatt in 1-Phenyl-1,3-dimethyl-2,4-benzoxazin über. Ein ganz entsprechendes Ergebnis wurde beim Erhitzen von (o-Aminodiphenyl)-äthylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erzielt.

Die Benzoxazine konnten auch erhalten werden durch Destillation der entsprechenden o-Acylamino...carbinole im Vakuum. Jedoch ist diese Bildungsweise keine glatte, die Carbinole zersetzen sich dabei auch noch in anderer Richtung. (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol lieferte neben dem Benzoxazin, Benzoesäure und eine zweite basische Substanz der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}N$, die von dem Benzoxazin auf Grund ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen leicht getrennt werden konnte und durch ein schwerlösliches Sulfat sowie durch ungesättigtes Verhalten charakterisiert war. Auch das (o-Aminophenyl)-diäthylcarbinol geht bei der Destillation im Vakuum durch Wasserabspaltung zum Teil in diesen Stoff über. Weiterhin konnte die Substanz in glatter Reaktion erhalten werden durch Erhitzen von (o-Aminophenyl)-diäthylcarbinol (XXI) mit 35prozentiger Schwefelsäure. Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, daß hier die Wasserabspaltung zur Bildung einer Olefindoppelbindung geführt hat;

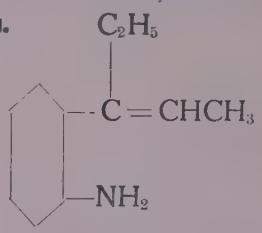
[29]) Diese wurde von Herrn Dr. Baier ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

man wird zunächst kein Bedenken tragen, die Substanz als 3-(o-Aminophenyl) Δ 2,3-penten (XXII) anzusprechen.

**XXI.**



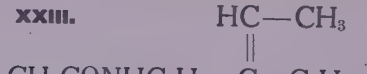

**XXII.**



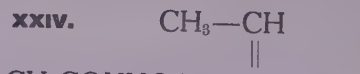

Das Penten ist flüssig, bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert es eine bei 67,5° schmelzende Acetylverbindung, die sich bei der Destillation im Vakuum nicht verändert und mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das 1,1-Diäthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin liefert.

Destilliert man dagegen (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol im Vakuum, so erhält man neben dem eben genannten Benzoxazin noch einen zweiten Stoff, der die gleiche Zusammensetzung hat wie das Benzoxazin und die bei 67—67,5° schmelzende Acetylverbindung des oben formulierten Pentenderivates (XXII). Von dieser unterscheidet er sich durch den etwa 25° niedriger liegenden Schmelzpunkt, von jenem (dem Benzoxazin) durch Fehlen salzbildender Eigenschaften. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert, mit konzentrierter Salzsäure geht er in das Benzoxazin über. Man kann wohl nicht anders, als die Verbindung ebenfalls für ein o-Acetylaminophenylpenten ansprechen. Für die Isomerie sind zweierlei Erklärungen möglich; entweder liegt ein Fall von Stereoisomerie vor (XXIII, XXIV)

**XXIII.**

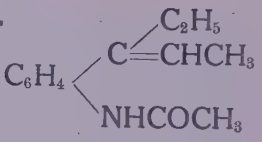



**XXIV.**

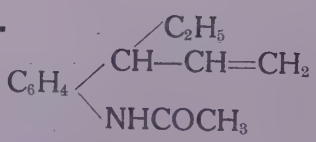



oder der Grund der Isomerie ist eine verschiedene Lage der Doppelbindung, wie sie durch Verschiebung der Doppelbindung bei der Bildung zustande gekommen sein kann (XXV, XXVI).

**XXV.**



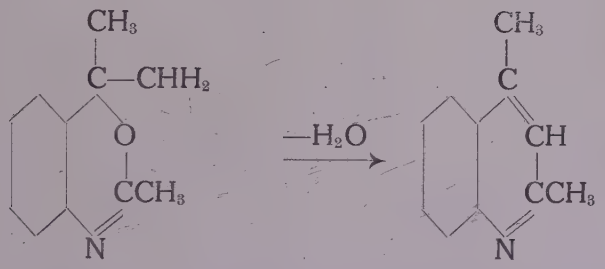

**XXVI.**



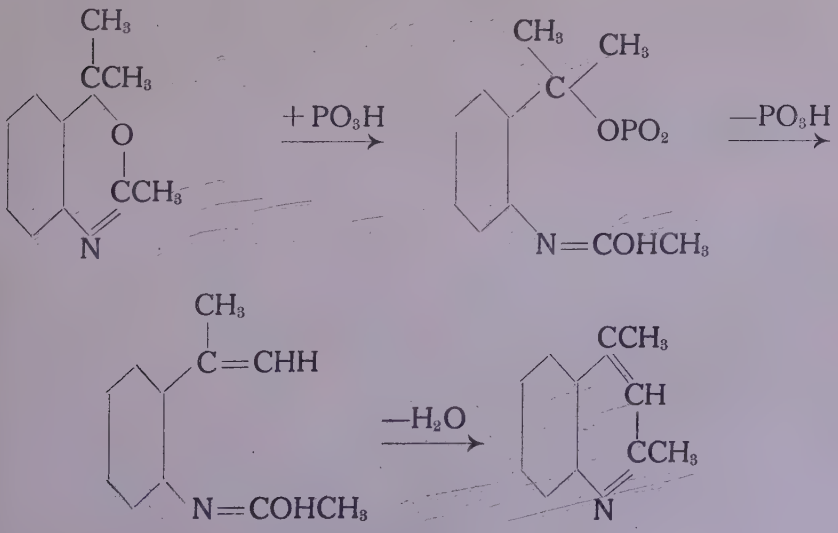
Um diese Frage zu entscheiden, wäre eine eingehende Untersuchung der beiden Isomeren nötig gewesen, die über den Rahmen der Arbeit hinausgeführt hätte.

---

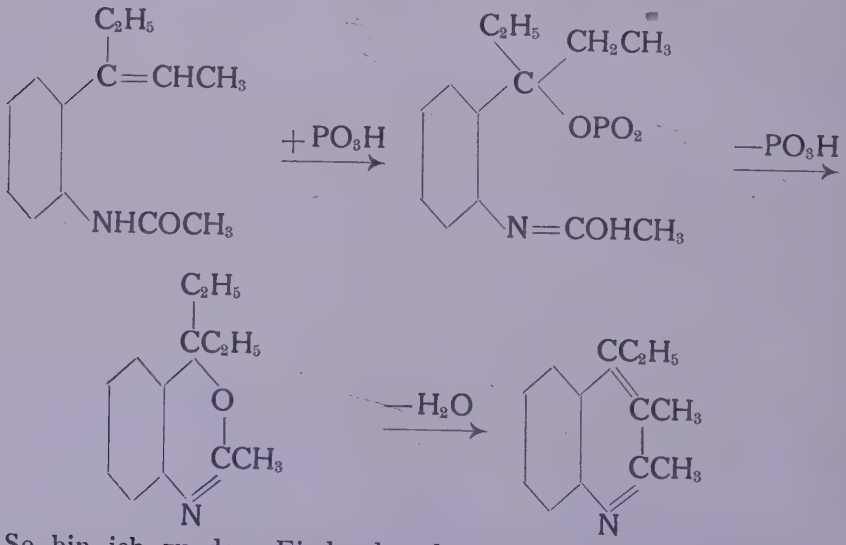
Der Übergang der Benzoxazine in Chinoline gemäß der Formulierung:




erschien mir recht auffällig. Ich überlegte mir daher, ob sich die Reaktion nicht auf andere Weise erklären ließe. Man könnte sich denken, daß zunächst der Benzoxazinring durch Anlagerung von Metaphosphorsäure, die ja wohl in kleiner Menge immer im käuflichen Phosphorpentoxyd enthalten ist, geöffnet wird und daß dann weiterhin durch Wiederabspaltung von Metaphosphorsäure ein Olefin entsteht, das durch Abspaltung von Wasser Chinolin bildet.



Durch diese Überlegung kam ich dazu, auch die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das 3-(o-Acetylamino-phenyl)penten vom Smp. 67 bis 67,5°, von dem mir noch eine für orientierende Versuche hinreichende Menge zur Verfügung stand, zu studieren. In der Tat liefert nun diese Substanz beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd dasselbe Chinolin wie das entsprechende Carbinol oder Benzoxazin. Jedoch ist mir dabei sofort aufgefallen, daß das äußere Verhalten des Olefins beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd ein ganz anderes ist. Durch weitere kleine Versuche ist festgestellt, daß das Olefin beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd ein Einwirkungsprodukt liefert, das im Gegensatz zum Olefin in Äther unlöslich ist, das aber aus diesem Einwirkungsprodukt durch viel Wasser das Olefin der Hauptsache nach regeneriert wird, während die Behandlung mit wenig Wasser das Chinolin ergibt. Weiterhin hat sich gezeigt, daß das Olefin durch Erhitzen mit Auflösungen von Phosphorpentoxyd in wenig Wasser (1:1) in das Benzoxazin übergeht und daß dieses durch solche Phosphorpentoxydwassermischungen nicht verändert wird. Das spricht gegen meine Annahme, es werde bei der Chinolinbildung aus Benzoxazin zunächst der Ring durch Anlagerung von Metaphosphorsäure geöffnet. Andererseits geben die Versuche auch keine Anhaltspunkte dafür, daß der Weg vom Olefin zum Chinolin über den Carbinolmetaphosphorsäureester und das Benzoxazin führt.




So bin ich zu dem Eindruck gekommen, daß die Bildung der Chinoline aus den Benzoxazinen ohne Bildung der

von mir oben angenommenen Zwischenprodukte zustande kommt und daß die Entstehung der Chinoline aus den Olefinen wahrscheinlich damit nicht in Zusammenhang gebracht werden darf.

---

# Praktischer Teil.

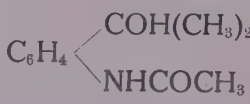
## I. Carbinole.

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Acylanthranile wurde folgendermaßen durchgeführt: In eine in üblicher Weise bereitete absolut-ätherische Lösung von Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid ließ ich unter Kühlung mit Eiswasser Acetylanthranil in absolutem Äther oder Benzoylanthranil in Benzol gelöst eintropfen, wobei jeder einfallende Tropfen einen weißen, gleich wieder verschwindenden Niederschlag hervorrief. Die angewandten Mengen standen im allgemeinen in dem molekularen (bzw. atomaren) Verhältnis, Magnesium: Halogenalkyl: Acylanthranil = wie 4 : 3½ : 1, jedoch ist dieser große Überschuß an Organomagnesiumhaloid nicht erforderlich; man kommt gut mit 2¼ bis 2½ Mol pro Grammolekül Acylanthranil aus. An Äther nahm ich zur Bereitung des Organomagnesiumhaloids auf 1 Grammmolekül Alkyl- bzw. Arylhalogenid 500 bis 550 ccm absoluten Äther, zum Lösen des Acetylanthranils wandte ich pro $^1/_{10}$ Grammolekül 225 ccm Äther an, für das Benzoylanthranil 200 ccm über Natrium getrocknetes Benzol.

Nachdem die Reaktionskomponenten unter Kühlung miteinander vereinigt worden waren, wurde die Mischung noch 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich eine zähe, teilweise kristalline Ausscheidung bildete. Dann wurde unter guter äußerer Kühlung Eis und verdünnte Salzsäure zugegeben. Einige der hiebei entstehenden Carbinole sind in Äther bzw. in der Benzol-Äther-Mischung schwer löslich und können direkt abgesaugt werden. In den andern Fällen wurde die ätherische Lösung von der wässerigen Schicht im Scheidetrichter getrennt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert.

Zum Vergleich wurden dieselben Carbinole in einigen Fällen auch durch Acylierung der aus Anthranilsäuremethylester und Organomagnesiumhaloiden bereiteten Aminocarbinole erhalten, deren Darstellung in der Literatur [30]) beschrieben ist, so daß sich nähere Angaben erübrigen.

(o-Acetylaminophenyl)-dimethylcarbinol.



Aus Methylmagnesiumjodid und Acetylanthranil. Rohausbeute 83 % d. Th. Das Carbinol ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin, Äther und Benzol; zur Umkristallisierung wurde Benzol benutzt, das die Substanz in der Wärme gut aufnimmt und sie beim Erkalten in farblosen, glänzenden Schuppen vom Smp. 145,5 ° wieder abscheidet.

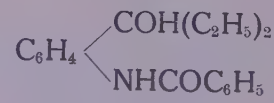
0,1322 g = 0,3323 g $CO_2$, 0,0953 g $H_2O$
0,1536 g = 10,1 ccm N (20 °, 731 mm)
$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. C 68,35 H 7,83 N 7,25
Gef. C 68,55 H 8,07 N 7,37.

(o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol (VII).

Aus Äthylmagnesiumbromid und Acetylanthranil. Bei der Zersetzung der Grignardverbindung mit Eis und verdünnter Salzsäure ist besondere Vorsicht geboten. Rohausbeute 78 %. Das Carbinol kristallisiert aus der stark eingeengten ätherischen Lösung aus; es wird in wenig heißem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und durch Zusatz des fünffachen Volumens Benzin (Sdp. 75—90 °) zum Auskristallisieren veranlaßt. Farblose, filzig miteinander verwachsene Nadeln, die bei 91,5 bis 92 ° schmelzen. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzinkohlenwasserstoffen leicht löslich.

0,1405 g = 0,3636 g $CO_2$, 0,1108 g $H_2O$
0,1196 g = 7 ccm N (18 °, 723 mm)
$C_{13}H_{19}O_2N$ Ber. C 70,54 H 8,66 N 6,33
Gef. C 70,58 H 8,82 N 6,53.

(o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol.



[30]) Baeyer, Villiger und Basset, B. 37, 3191 (1904).

Aus Äthylmagnesiumbromid und Benzoylanthranil. Die bei der Aufarbeitung sich ergebende Benzolätherlösung wird auf dem Wasserbad auf $^1/_5$ ihres Volumens eingeengt, worauf beim Erkalten sich das Carbinol in schneeweißen Kristallkörnchen abscheidet. Ausbeute 84 bis 90 %. Der Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Ligroin auch in der Wärme. Zum Umkristallisieren wurde Benzol benützt. Smp. 116 °.

0,1429 g = 0,3989 g $CO_2$, 0,0979 g $H_2O$
0,1202 g = 5,6 ccm N (20 °, 722 mm)
$C_{18}H_{21}O_2N$ Ber. C 76,28 H 7,48 N 4,95
Gef. C 76,13 H 7,67 N 5,16.

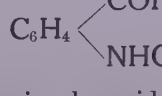
Dieselbe Verbindung wurde auch durch Benzoylierung des nachstehend beschriebenen (o-Aminophenyl)-diäthylcarbinols nach dem Verfahren von Schotten-Baumann erhalten.

(o-Aminophenyl)-diäthylcarbinol (XXI).

Aus Äthylmagnesiumbromid und Anthranilsäuremethylester. Das Reaktionsgemisch wird nach Vereinigung der beiden Komponenten eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Bei der Zersetzung der Grignardverbindung ist zur Lösung des basischen Magnesiumsalzes statt Salzsäure Chlorammon zuzusetzen, damit das Amino ... carbinol in der ätherischen Schicht bleibt. Diese hinterläßt beim Abdunsten ein Öl, das beim Reiben mit dem Glasstab kristallinisch erstarrt. Ausbeute 72 %. Die Substanz ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzinkohlenwasserstoffen. Zum Umkristallisieren bediente ich mich eines Petroläthers vom Sdp. 40 bis 60 °, aus dem der Körper in völlig farblosen, derben Kristallen vom Smp. 61,5 bis 62,5 ° auskristallisiert.

0,1412 g = 0,3814 g $CO_2$, 0,1239 g $H_2O$
0,1706 g = 12,2 ccm N (22 °, 731 mm)
$C_{11}H_{17}ON$ Ber. C 73,68 H 9,57 N 7,82
Gef. C 73,67 H 9,82 N 7,96.

(o-Acetylaminophenyl)-diisopropylcarbinol

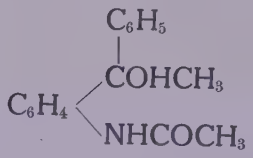


Aus Isopropylmagnesiumbromid und Acetylanthranil. Auch hier ist bei der Zersetzung der Grignardverbindung besonders vorsichtig zu verfahren, damit Benzoxazinbildung vermieden wird. Das kristallinisch erstarrende Rohprodukt (Ausbeute 84 %) wird aus

Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst. Nach zweimaligem Umkristallisieren liegt der Schmelzpunkt bei 112 bis 112,5°. Die Substanz, die so in Form kleiner weißer Nädelchen erhalten wird, ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther und Benzin.

0,1272 g = 0,3374 g $CO_2$, 0,1083 g $H_2O$
0,1827 g = 9,4 ccm N (21°, 729 mm)
$C_{15}H_{23}O_2N$ Ber. C 72,23 H 9,3 N 5,62
Gef. C 72,34 H 9,53 N 5,73.

(o-Acetylaminodiphenyl)-methylcarbinol.



3 g (o-Aminodiphenyl)-methylcarbinol, das nach den Angaben von Störmer und Finke[31]) aus o-Aminobenzophenon und Methylmagnesiumjodid gut darzustellen ist, werden mit 5 g Essigsäureanhydrid übergossen. Unter Erwärmung geht das Carbinol in Lösung; kaum ist dies erfolgt, so beginnt auch schon die Ausscheidung der Acetylverbindung. Man gibt zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids 50 g Wasser hinzu, saugt ab (Ausbeute 4 g) und kristallisiert aus Alkohol um, aus dem man die Substanz in derben, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 165° erhält. Der Körper ist in Äther und Benzinkohlenwasserstoffen schwer löslich.

0,1236 g = 0,3404 g $CO_2$, 0,0763 g $H_2O$
0,1366 g = 6,9 ccm N (19°, 726 mm)
$C_{16}H_{17}O_2N$ Ber. C 75,25 H 6,72 N 5,49
Gef. C 75,11 H 6,91 N 5,64.

Erhitzt man dagegen (o-Aminodiphenyl)-methylcarbinol (2 g) längere Zeit (10 Std.) mit Essigsäureanhydrid (20 g) und geschmolzenem Natriumacetat (3 g), so gelangt man zu einem Stoff, der ganz andere Löslichkeitsverhältnisse aufweist und einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Zu seiner Isolierung wurde zunächst das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Zugabe von Wasser (200 ccm) zerstört und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Sodalösung gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen des Äthers ein langsam erstarrendes Öl; beim Umlösen des Rohprodukts in Petroläther

[31]) B. 42, 3123 (1909).

ergaben sich noch etwas gelb gefärbte Kristalle vom Smp. 63,5 bis 64°. Durch Ausfrierenlassen aus Methylalkohol, der die Substanz bei Zimmertemperatur sehr leicht löst, konnte der Schmelzpunkt auf 68 bis 68,5° erhöht werden. Schüttelt man eine Lösung des Körpers in Chloroform mit Bromwasser, so wird dieses entfärbt.

Dieselbe Substanz ergab sich beim Erhitzen von (o-Acetylaminodiphenyl)-methylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter den gleichen Versuchsbedingungen. Schon die angegebenen Eigenschaften schlossen eine Identität mit o-Acetylaminodiphenyläthylen[32] (Smp. 122°) oder mit 1-Phenyl-1,3-dimethyl-2,4-benzoxazin[33] (Smp. 61,5° Mischprobe starke Depression) aus.

I. Präparat vom Smp. 63,5 bis 64°:

1) 0,1325 g = 0,3800 g $CO_2$, 0,0796 g $H_2O$
2) 0,1461 g = 0,4196 g $CO_2$, 0,0862 g $H_2O$
0,1908 g = 8,9 ccm N (20°, 736 mm)

Gef. 1) C 78,21 H 6,72 N 5,26
2) C 78,33 H 6,60.

II. Präparat vom Smp. 68 bis 68,5°:

0,1349 g = 0,3848 g $CO_2$, 0,0782 g $H_2O$

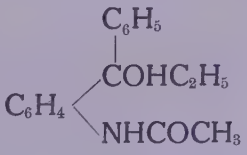
Gef. C 77,8 H 6,49.

Ber. auf o-Acetylaminodiphenyläthylen (Smp. 122°):
$C_{16}H_{15}ON$ C 80,96 H 6,37 N 5,91.

Ber. auf (o-Acetylaminodiphenyl)-methylcarbinol-essigester (XX) (Smp. 162°):
$C_{18}H_{19}O_3N$ C 72,69 H 6,44 N 4,71.

Vergl. dazu Theoretischer Teil S. 21.

(o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinol.



Wurde analog der vorstehend beschriebenen Methylverbindung durch Behandlung von 9 g (o-Aminodiphenyl)-äthylcarbinol[34] mit 40 g Essigsäureanhydrid dargestellt. Das Rohprodukt, das nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids abgesaugt werden konnte, wog 10 g. Zum Umkristallisieren kann Benzol oder Alkohol benützt werden. Ersteres löst die Substanz in der Wärme mäßig, letzteres sehr leicht. Aus Benzol erhält man prismatische, zu

[32]) Störmer und Finke, B. 42, 3123 (1909).
[33]) Vgl. u. S. 36.
[34]) Störmer und Finke, B. 42, 3123 (1909).

Warzen vereinigte Nadeln, aus Alkohol derbere Prismen vom Smp. 156,5 bis 157°.

0,1226 g = 0,3400 g $CO_2$, 0,0828 g $H_2O$
0,1372 g = 6,8 ccm N (22°, 731 mm).
$C_{17}H_{19}O_2N$ Ber. C 75,79 H 7,12 N 5,20
Gef. C 75,64 H 7,32 N 5,52.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. 5 g (o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinol wurden mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 3½ Std. zum Sieden erhitzt. Als dann das Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad im Vakuum abdestilliert worden war, zog ich den Rückstand mit Äther aus. Beim Verdampfen der mit Soda gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieben 3,5 g Öl, das teilweise kristallinisch erstarrte. Es wurde in warmem Petroläther aufgenommen; beim Erkalten der Lösung schieden sich 1,5 g kristallisierte Substanz vom Smp. 118° aus, während die Mutterlauge beim Verdunsten des Petroläthers einen nicht kristallisierbaren Sirup zurückließ. Die Substanz erwies sich als leicht löslich in Äthylalkohol, Aceton und Benzol. Durch Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt auf 121° erhöht werden. (o-Acetylaminodiphenylpropylen [35]) Smp. 75,5 bis 76°, 1-Phenyl-1-äthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin [36]) Smp. 98,5—99°, 2,3-Dimethyl-4-phenylchinolin [37]) Smp. 120°, Mischprobe starke Depression). Gegen Bromwasser verhält sich die Verbindung ebenso, wie das entsprechende Methylderivat.

I. Präparat vom Smp. 118°:
0,0926 g = 0,2671 g $CO_2$, 0,0592 g $H_2O$
0,1255 g = 5,7 ccm N (24°, 732 mm)
Gef. C 78,67 H 7,15 N 5,03.

II. Präparat vom Smp. 121°:
1) 0,1205 g = 0,3444 g $CO_2$, 0,0758 g $H_2O$
2) 0,1270 g = 0,3620 g $CO_2$, 0,0784 g $H_2O$
Gef. 1) C 77,95 H 7,04
2) C 77,74 H 6,91.

Ber. auf (o-Acetylaminodiphenyl)propylen Smp. 75,5—76°:
$C_{17}H_{17}ON$ C 81,23 H 6,83 N 5,58.

Ber. auf (o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinol-essigester:
$C_{19}H_{21}O_3N$ C 73,27 H 6,8 N 4,5.

Vgl. auch hiezu im Theoretischen Teil S. 21.

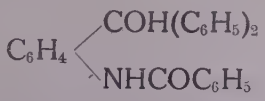
o-Acetylaminotriphenylcarbinol.

---

[35]) Siehe u. S. 45.
[36]) Vgl. u. S. 37.
[37]) Vgl. u. S. 42.

Aus Acetylanthranil und Phenylmagnesiumbromid. Beim Zersetzen der Grignardverbindung mit Eis und verdünnter Säure scheidet sich das in Äther schwer lösliche Carbinol in filtrierbarem Zustande ab (Ausbeute 67 bis 77 %). Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 194 °. Das nach der Vorschrift von Baeyer, Villiger und Basset [38]) dargestellte Vergleichspräparat zeigte denselben Schmelzpunkt [39]) (Mischprobe).

o-Benzoylaminotriphenylcarbinol.



Aus Benzoylanthranil und Phenylmagnesiumbromid. Das Carbinol ist in Äther-Benzol kaum löslich und kann infolgedessen nach der Zersetzung der Grignardverbindung unmittelbar abgesaugt werden. Von Pyridin wird es leicht aufgenommen, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Zum Umkristallisieren bediente ich mich des Xylols, wobei ich die Substanz als weißes, mikrokristallines Pulver erhielt. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung unter Gasentwicklung bei ca. 232 bis 35 °, doch wird der Zersetzungspunkt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens leicht auch etwas tiefer oder höher gefunden.

0,1430 g = 0,4320 g $CO_2$, 0,0742 g $H_2O$
0,1176 g = 4,1 ccm N (20 °, 722 mm)
$C_{26}H_{21}O_2N$ Ber. C 82,28 H 5,58 N 3,69
Gef. C 82,39 H 5,80 N 3,86.

Bei zweistündigem Kochen der Eisessiglösung des Carbinols findet Umwandlung in o-Acetylaminotriphenylcarbinol statt.

## II. Benzoxazine.

Zur Darstellung der Benzoxazine kommen folgende Verfahren in Betracht:

1. Erhitzen der o-Aminophenyl...carbinole mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) [40]).
2. Erhitzen der o-Acylaminophenyl...carbinole mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat).
3. Destillation bzw. Erhitzen der o-Acylaminophenyl...carbinole für sich im Vakuum.

[38]) B. 37, 3191 (1904).
[39]) Baeyer, Villiger und Basset geben als Smp. 192 ° an.
[40]) Die Klammer bedeutet hier und bei den folgenden Vorschriften, daß der Zusatz von Natriumacetat nicht unbedingt erforderlich ist.

4. Erwärmen der o-Acylaminophenyl ... carbinole mit Salzsäure von 7 bis 30 % Gehalt oder durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.
5. Erwärmen der o-Acylaminophenyl ... carbinole mit Natronlauge.
6. Aus den o-Aminophenyl ... carbinolen auf dem Umwege über die daraus durch Wasserabspaltung erhältlichen Olefine, die zunächst mit Essigsäureanhydrid acetyliert und dann mit konzentrierten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) behandelt werden.

Bemerkungen:

Zu 1 und 2. Es kamen meistens zur Anwendung auf 5 g Carbinol 3 g geschmolzenes Natriumacetat und 20 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid; der Zusatz von Natriumacetat ist nicht in allen Fällen erforderlich. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann gab ich zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids 200 ccm Wasser zu, setzte die Base mit Ammoniak in Freiheit und schüttelte mit Äther aus. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt, so weit möglich, durch Destillation im Vakuum.

Zu 3. Die Zersetzung der o-Acetylaminophenyl ... carbinole im Vakuum ist keine glatte; die Wasserabspaltung erfolgt in zweierlei Weise, so daß dort, wo nach der Natur der Carbinole die Möglichkeit zur Olefinbildung gegeben ist, neben dem Benzoxazin noch mehr oder weniger Olefin entsteht. Die Trennung der beiden Anhydroprodukte gestaltet sich dadurch sehr einfach, daß die Benzoxazine, bei denen am Oxazinring nur aliphatische Substituenten haften, Flüssigkeiten sind, die von den festen o-Acetylaminophenyl ... olefinen durch Absaugen roh getrennt werden können. Im übrigen macht man zur Trennung davon Gebrauch, daß die Benzoxazine salzbildende Eigenschaften haben, die o-Acetylaminophenyl ... olefine dagegen nicht; zur Reinigung der Benzoxazine hat sich auch vielfach die Überführung in die schwer löslichen kristallisierten Pikrate als vorteilhaft erwiesen.

Einen Ausnahmefall stellt die Zersetzung des (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinols dar [41]). Hier konkurriert die Wasserabspaltung, die zum Benzoxazin führt, mit einer Abspaltung von Benzoesäure, die bei der Destillation zuerst übergeht; dann folgt ein Gemisch von Benzoxazin und 3-(o-Aminophenyl)penten, das durch Wasserdampfdestillation getrennt werden kann.

Zu 4. Bezüglich der Bildung der Benzoxazine aus den o-Acetylaminophenyl ... carbinolen mittels Salzsäure oder konz. Schwefelsäure verweise ich nochmals auf das im theoretischen Teil hier-

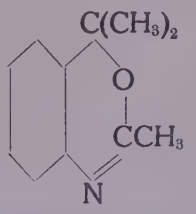
[41]) Der entsprechende Versuch mit dem Dimethylderivat wurde nicht angestellt.

über Gesagte. Im übrigen werden die Carbinole mit Salzsäure von der für den einzelnen Fall geeigneten Konzentration auf dem Wasserbad erwärmt, bis sie in Lösung gegangen sind (10 Min. bis 1 Std.); dann wird ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Acylaminotriphenylcarbinole lassen sich weder mit Salzsäure noch mit konz. Schwefelsäure anhydrisieren.

Zu 5. Die Bildung der Benzoxazine aus den o-Acetylaminophenyl . . . carbinolen durch Natronlauge wurde nicht näher untersucht. Es liegt nur ein Reagenzglasversuch vor, bei dem (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol mit doppelt normaler Natronlauge über freier Flamme erhitzt wurde. Das Carbinol schmilzt hiebei zu einem Öl zusammen, das beim Erkalten nicht wieder erstarrt und sich als nunmehr löslich in verdünnter Salzsäure erweist. Die Identifizierung des entstandenen Benzoxazins erfolgte durch Überführung in das Pikrat.

Zu 6. Versuche wurden nur durchgeführt mit den beiden isomeren 3(o-Acetylaminophenyl)pentenen; das Nähere ist bei der Beschreibung dieser beiden Olefine angegeben.

1,1,3-Trimethyl-2,4-benzoxazin.




Aus (o-Acetylaminophenyl)-dimethylcarbinol (30 g) und 7prozentiger Salzsäure (250 ccm). Ausbeute 20,5 g nach einmaliger Destillation; ätherisch riechendes Öl, das zwischen 117,5 und 119,5° bei 13 mm übergeht.

Weiterhin entsteht das Benzoxazin ohne Nebenprodukte bei der Destillation des Carbinols im Vakuum, da hier kein Olefin gebildet wird.

0,1302 g = 0,3600 g $CO_2$, 0,0900 g $H_2O$
0,1663 g = 12,2 ccm N (23°, 729 mm)
$C_{11}H_{13}ON$ Ber. C 75,38 H 7,48 N 8,00
Gef. C 75,41 H 7,73 N 8,12.

Das prachtvoll kristallisierende Pikrat wird erhalten durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung. Es ist leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Äther, Benzin und kaltem Benzol. Zum Umkristallisieren benützt man am besten Methylalkohol. Smp. 151,5 bis 152°.

1) 0,1368 g = 0,2530 g $CO_2$, 0,0521 g $H_2O$
2) 0,1394 g = 0,2582 g $CO_2$, 0,0534 g $H_2O$
0,1442 g = 18 ccm N (20°, 731 mm)
$C_{17}H_{16}O_8N_4$ Ber. C 50,47 H 3,99 N 13,87
Gef. 1) C 50,44 H 4,26 N 14,05
2) C 50,51 H 4,28.

1,1-Diäthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin (VIII).

Aus (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol und der zehnfachen Menge 7prozentiger Salzsäure. Ausbeute ca. 80 % nach zweimaliger Destillation im Vakuum; farbloses Öl vom Siedepunkt 131° (16 mm).

1) 0,1920 g = 0,5388 g $CO_2$, 0,1466 g $H_2O$
2) 0,1540 g = 0,4330 g $CO_2$, 0,1200 g $H_2O$
1) 0,1178 g = 7,6 ccm N (20°, 724 mm)
2) 0,1336 g = 8,5 ccm N (19°, 725 mm)
$C_{13}H_{17}ON$ Ber. C 76,79 H 8,44 N 6,89
Gef. 1) C 76,54 H 8,54 N 7,16
2) C 76,68 H 8,72 N 7,09.

Pikrat: Durch Vereinigung der Komponenten in konzentriert alkoholischen Lösungen; man erhält an Pikrat die doppelte Menge der angewandten Base. Zum Umkristallisieren benützt man am besten 50prozentigen Alkohol; lange, glänzende, gelbe Nadeln vom Smp. 137,5°. Das Salz ist sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in kaltem Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol und sehr schwer in Benzin und Wasser.

0,1503 g = 0,2909 g $CO_2$, 0,0653 g $H_2O$
0,1090 g = 13 ccm N (20°, 721 mm)
$C_{19}H_{20}O_8N_4$ Ber. C 52,75 H 4,67 N 12,96
Gef. C 52,78 H 4,86 N 13,18.

Die Sublimatverbindung wird erhalten, indem man die Base mit einer alkoholischen Sublimatlösung versetzt und mit Wasser ausspritzt. Smp. 75 bis 76°.

Das Benzoxazin wurde weiterhin aus (o-Acetylaminophenyl)-diäthyl-carbinol sowie aus dem nichtacetylierten Carbinol durch Erhitzen mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid (und geschmolzenem Natriumacetat) dargestellt.

Über die Bildung des Benzoxazins aus (o-Acetylaminophenyl)-diäthyl-carbinol mit Natronlauge s. S. 33.

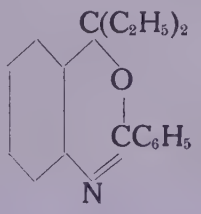
Über seine Entstehung bei der Vakuumdestillation von (o-Acetylaminophenyl)-diäthyl-carbinol wird später (s. S. 45) berichtet werden.

Die Reduktion des Benzoxazins mit Natriumamalgam führte zum 3(o-Acetylaminophenyl)pentan (XVII). In eine Lösung von 10 g Benzoxazin in 200 ccm Methylalkohol wurden nach Zusatz einer Kleinigkeit Wasser im Verlauf von 8 Stunden unter

Turbinieren 280 g 4prozentiges Natriumamalgam eingetragen. Es erwies sich dabei zur Beschleunigung der Reduktion zweckmäßig, die gebildete Natronlauge von Zeit zu Zeit durch ein paar Tropfen Eisessig zu neutralisieren. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung engte ich die vom Quecksilber abfiltrierte Lösung auf etwa 60 bis 70 ccm ein und versetzte dann mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser. Das hiedurch zur Abscheidung gebrachte Öl wurde in Äther aufgenommen. Beim Abdestillieren der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung ergab sich ein Rückstand (8 g), der beim Reiben mit dem Glasstab fast völlig erstarrte und beim Umlösen aus Petroläther (Sdp. 40 bis 60 °) in farblosen, prismatischen Kristallen vom Smp. 74,5 ° erhalten wurde. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzinkohlenwasserstoffen, leicht löslich.

0,1274 g = 0,3556 g $CO_2$, 0,1096 g $H_2O$
0,1240 g = 7,8 ccm N (20 °, 731 mm)
$C_{13}H_{19}ON$ Ber. C 76,04 H 9,33 N 6,83
Gef. C 76,12 H 9,63 N 7,05.

1,1-Diäthyl-3-phenyl-2,4-benzoxazin.




Durch zweistündiges Erwärmen von 15 g (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol mit 200 ccm 20prozentiger Salzsäure. Dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 207 bis 208,5 ° (12 mm), das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Ausbeute 12 bis 13 g.

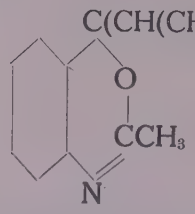
Dieselbe Substanz wurde auch aus (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (und wasserfreiem Natriumacetat), sowie bei der Vakuumdestillation des Carbinols — im letzteren Falle neben 3-(o-Aminophenyl)penten und Benzoesäure — erhalten.

0,3631 g = 1,0875 g $CO_2$, 0,2336 g $H_2O$
0,2232 g = 10,6 ccm N (19 °, 722 mm)
$C_{18}H_{19}ON$ Ber. C 81,46 H 7,22 N 5,28
Gef. C 81,68 H 7,20 N 5,27.

Pikrat: Durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung; langgestreckte Blättchen (aus Alkohol) vom Smp. 132,5 bis 133 °.

0,1476 g = 0,3168 g $CO_2$, 0,0602 g $H_2O$
0,1165 g = 12,1 ccm N (19,5°, 724 mm)
$C_{24}H_{22}O_8N_4$ Ber. C 58,28 H 4,49 N 11,34
Gef. C 58,53 H 4,56 N 11,56.

1,1-Diisopropyl-3-methyl-2,4-benzoxazin.



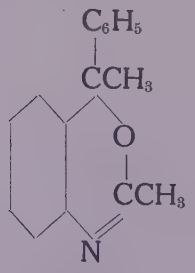
Aus 40 g rohem (o-Acetylaminophenyl)-diisopropylcarbinol und 200 ccm 10prozentiger Salzsäure; dickflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 145,5 bis 147,5 (12 mm). Ausbeute 28 g.

0,1689 g = 0,4806 g $CO_2$, 0,1404 g $H_2O$
0,1909 g = 11,0 ccm N (23°, 730 mm)
$C_{15}H_{21}ON$ Ber. C 77,86 H 9,16 N 6,06
Gef. C 77,60 H 9,30 N 6,38.

Pikrat: Aus methylalkoholischer Lösung große, gelbe, taflige Kristalle, die bei 169,5° schmelzen.

1) 0,1190 g = 0,2396 g $CO_2$, 0,0572 g $H_2O$
2) 0,1495 g = 0,3008 g $CO_2$, 0,0745 g $H_2O$
0,1387 g = 15,4 ccm N (21°, 730 mm)
$C_{21}H_{24}O_8N_4$ Ber. C 54,75 H 5,25 N 12,18
Gef. 1) C 54,91 H 5,38 N 12,38
2) C 54,87 H 5,56.

1-Phenyl-1,3-dimethyl-2,4-benzoxazin.



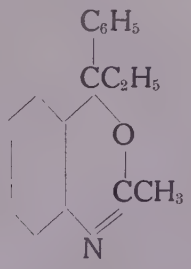
Aus 3 g (o-Acetylaminodiphenyl)-methylcarbinol und 40 ccm 25prozentiger Salzsäure. Da das Umkristallisieren des langsam erstarrenden, aber noch mit Öl durchsetzten Rohproduktes Schwie-

rigkeiten machte, wurde zunächst das Pikrat in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure dargestellt, das sich schwer in Alkohol und Äther, leichter in Aceton löste und aus einem Alkohol-Aceton Gemisch umkristallisiert wurde. Gelbe, prismatische Kristalle vom Smp. 143 °.

0,1234 g = 0,2567 g $CO_2$, 0,0455 g $H_2O$
0,1167 g = 12,8 ccm N (19 °, 719 mm)
$C_{22}H_{18}O_8N_4$ Ber. C 56,63 H 3,89 N 12,02
Gef. C 56,73 H 4,13 N 12,13.

Zur Reindarstellung des Benzoxazins zerlegte ich das Pikrat mit wässerigem Ammoniak und nahm die Base in Äther auf. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand kristallisierte beim Reiben mit dem Glasstab und ließ sich nunmehr ohne Anstand aus Petroläther (Sdp. 40 bis 60 °) umkristallisieren. In allen übrigen organischen Lösungsmitteln erwies sich die Substanz als sehr leicht löslich. Smp. 61,5 °.

1-Phenyl-1-äthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin.



Aus 15 g (o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinol und 180 ccm 30prozentiger Salzsäure [42]). Das beim Abdunsten der ätherischen Lösung sich ergebende Rohprodukt erstarrt nach kurzer Zeit. Die Substanz ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzinkohlenwasserstoffen; zur Umkristallisierung wurde Petroläther (Sdp. 75 bis 90 °) benützt. Derbe Kristalle vom Smp. 98,5 bis 99 °. Ausbeute 10 g nach einmaligem Umlösen.

Über die Bildung des Benzoxazins aus (o-Acetylaminodiphenyl)-propylen siehe bei diesem.

0,1242 g = 0,3692 g $CO_2$, 0,0784 g $H_2O$
0,1408 g = 7,4 ccm N (23 °, 730 mm)
$C_{17}H_{17}ON$ Ber. C 81,23 H 6,83 N 5,58
Gef. C 81,07 H 7,06 N 5,82.

[42]) Infolge der geringen Basizität des Benzoxazins trübt sich die Lösung beim Erkalten.

Beim Zusammenbringen der Substanz mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung fällt das Pikrat zunächst ölig aus, wird aber bald kristallinisch. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol schmilzt es bei 131,5 bis 132,5 °.

1,1-Diphenyl-3-methyl-2,4-benzoxazin (VIII).

Ist bereits von Baeyer, Villiger und Basset [43]) durch Erhitzen von o-Aminotriphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt worden. Ich habe diese Verbindung erhalten aus o-Acetylaminotriphenylcarbinol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sowie durch einviertelstündiges Erhitzen von o-Acetylaminotriphenylcarbinol im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 240 bis 250 °. Zum Umkristallisieren wurde Alkohol benutzt. Den Schmelzpunkt fand ich in Übereinstimmung mit den genannten Autoren bei 134,5 bis 137 ° (Mischprobe).

Das Pikrat erhielt ich aus alkoholischer Lösung; es schmilzt bei 218 ° unter Gasentwicklung.

Erhitzt man o-Acetylaminotriphenylcarbinol unter gewöhnlichem Druck auf die angegebene Temperatur, so entweicht Essigsäure, und es bildet sich offenbar unter Mitwirkung von Luftsauerstoff der Hauptsache nach Phenylacridin. Die erkaltete Schmelze wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Kristallisation löste sich mit starker grüner Fluoreszenz in verdünnten Säuren und zeigte den Smp. 181 °. Die Mischprobe mit einem Präparat von Phenylacridin anderer Herkunft zeigte keine Depression.

Einwirkung von Salzsäure auf o-Acetylaminotriphenylcarbinol. Erhitzt man o-Acetylaminotriphenylcarbinol (15 g) mit ca. 5prozentiger Salzsäure (80 ccm) 5 Std. lang am Rückflußkühler, so geht schließlich alles in Lösung. Aus der mit Tierkohle aufgekochten, gelbbraunen und filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten 11 g o-Aminotriphenylcarbinolchlorhydrat ab, dessen Schmelzpunkt entsprechend der Angabe von Baeyer, Villiger und Basset [44]) bei 163 ° gefunden wurde.

Anders ist das Ergebnis bei Anwendung stärkerer Säure: 6 g o-Acetylaminotriphenylcarbinol wurden mit 60 ccm 20prozentiger Salzsäure vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Carbinol wird dabei in das in Salzsäure unlösliche o-Acetylaminotriphenylcarbinolchlorid (7 g) verwandelt, das aus

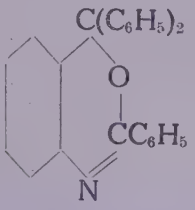
---

[43]) B. 37, 3191 (1904).
[44]) Siehe Anm. 43.

absolutem Alkohol[45]) in völlig farblosen Kriställchen erhalten wurde. Die Substanz schmilzt nach längerem starken Sintern unter Rotbraunfärbung und Gasentwicklung zwischen 224 und 228°. In Äther und Benzol ist sie kaum löslich.

0,1292 g = 0,3564 g $CO_2$, 0,0646 g $H_2O$
0,1299 g = 5,2 ccm N (19°, 718 mm)
0,3049 g = 0,1336 g AgCl = 0,0335 g Cl
$C_{21}H_{18}ONCl$ Ber. C 75,09 H 5,41 N 4,17 Cl 10,57
Gef. C 75,23 H 5,59 N 4,42 Cl 10,84.

1,1,3-Triphenyl-2,4-benzoxazin.



Wurde dargestellt durch einviertelstündiges Erhitzen von o-Benzoylaminotriphenylcarbinol auf 230 bis 240° unter gewöhnlichem Druck. Der Schmelzrückstand wurde in wenig warmem Benzol aufgenommen (Tierkohle). Aus der filtrierten Lösung schied sich das Anhydroprodukt vom Smp. 213° ab. Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzin.

0,1374 g = 0,4342 g $CO_2$, 0,0656 g $H_2O$
0,1246 g = 4,5 ccm N (20°, 723 mm)
$C_{26}H_{19}ON$ Ber. C 86,39 H 5,30 N 3,88
Gef. C 86,22 H 5,34 N 4,00.

Auch durch Erhitzen von o-Benzoylaminotriphenylcarbinol (5 g) mit Essigsäureanhydrid (40 g) und wasserfreiem Natriumacetat (2 g) läßt sich das Benzoxazin erhalten. Jedoch geht die Anhydrisierung auf diesem Wege sehr langsam vor sich; denn obwohl nach vierstündigem Erhitzen alles Ausgangsprodukt in Lösung gegangen war, so wurde trotzdem nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser (400 ccm) ein Produkt erhalten, das nach dem Aufnehmen in warmem Benzol noch wesentliche Mengen in Benzol unlösliches o-Benzoylaminotriphenylcarbinol zurückließ.

Löst man das Benzoxazin in siedendem Eisessig — es ist darin nur mäßig löslich —, so kristallisiert es beim Erkalten unverändert wieder aus. Erhält man aber die Eisessiglösung 2 Std. lang am Rückflußkühler im Sieden, so tritt beim Erkalten eine Kristalli-

[45]) 96prozentiger Alkohol wirkt in der Wärme zersetzend unter Rückbildung von o-Acetylaminotriphenylcarbinol.

sation nicht mehr ein und auf Zusatz von Wasser fällt o-Acetylaminotriphenylcarbinol (identifiziert durch Mischprobe) aus.

Erwärmt man o-Benzoylaminotriphenylcarbinol (5 g) mit 20-prozentiger Salzsäure (60 ccm) vier Stunden auf dem kochenden Wasserbad, so färbt sich die in der Salzsäure suspendierte Substanz gelb, ohne in Lösung zu gehen. Ihr Schmelzpunkt geht dabei auf den des Triphenylbenzoxazins herunter (211 bis 212°) und eine Mischprobe mit diesem ergibt keine Schmelzpunktdepression; trotzdem ist die Substanz nicht identisch mit dem genannten Benzoxazin, sie enthält Chlor. Nach der Analyse liegt hier o-Benzoylaminotriphenylcarbinolchlorid vor.

0,1270 g = 0,3649 g $CO_2$, 0,0583 g $H_2O$
0,1247 g = 4,2 ccm N (19°, 718 mm)
0,2506 g = 0,0881 g AgCl = 0,0218 g Cl

$C_{26}H_{20}ONCl$ Ber. C 78,46 H 5,07 N 3,52 Cl 8,92
Gef. C 78,36 H 5,14 N 3,72 Cl 8,70.

Daß die Substanz denselben Schmelzpunkt aufweist wie das Benzoxazin, erklärt sich daraus, daß sie beim Erwärmen auf 80 bis 90° ohne zu schmelzen und ohne äußerlich merkbare Veränderung unter Chlorwasserabspaltung in das Benzoxazin übergeht. Diese Chlorwasserstoffabspaltung tritt auch beim Erhitzen der Substanz in Lösung ein, sofern dabei die angegebene Temperatur erreicht wird. Zum Umkristallisieren sind deshalb nur niedrig siedende Lösungsmittel (Aceton) brauchbar. In reinem Zustand stellt die Substanz farblose Kristalle dar.

## III. Chinoline.

Zur Darstellung der Chinoline aus den o-Acylaminophenyl...-carbinolen oder den entsprechenden Benzoxazinen erhitzt man die Ausgangsstoffe mit Phosphorpentoxyd unter Schutz von Luftfeuchtigkeit im Ölbad ½ bis 1 Stunde lang auf etwa 150°, wobei auf 1 Mol Carbinol 2 Mole Phosphorpentoxyd angewandt werden, während bei den Benzoxazinen als Ausgangskörper das molekulare Verhältnis 1 : 1 genügt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser aus dem Kölbchen herausgelöst. Dann alkalisiert man mit Natronlauge bzw. Ammoniak. Sofern das betreffende Chinolin mit Wasserdampf flüchtig ist, wird von dieser Eigenschaft zur Reinigung Gebrauch gemacht; andernfalls schüttelt man mit Äther aus. Über die Bildung der Chinoline aus o-Acylaminophenyl...olefinen siehe die einschlägigen Versuche bei diesen [45a]).

[45] a) Siehe S. 44 ff.

2,4-Dimethylchinolin (IX).

Aus 1,1,3-Trimethyl-2,4-benzoxazin. Ausbeute 6,5 g aus 9 g Ausgangsmaterial. Der Schmelzpunkt des Pikrates wurde bei 192,5 bis 193° gefunden [46]). Zum Vergleich wurde 2,4-Dimethylchinolin nach der Vorschrift von Königs und Mengel [47]) dargestellt. Eine Mischung der beiden Pikrate verschiedener Herkunft ergab keine Schmelzpunktsdepression.

2,3-Dimethyl-4-äthylchinolin (XI).

Aus 1,1-Diäthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin oder (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol; mit Wasserdämpfen flüchtig; farbloses Öl von Sdp. 162 bis 163° bei 12 mm. Ausbeute 7,5 g aus 10 g Benzoxazin.

0,1882 g = 0,5802 g $CO_2$, 0,1420 g $H_2O$
0,1967 g = 13,8 ccm N (18°, 725 mm)
$C_{13}H_{15}N$ Ber. C 84,26 H 8,17 N 7,57
Gef. C 84,08 H 8,44 N 7,85.

Das Pikrat wird dargestellt durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung. Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Benzin, etwas leichter löslich in Eisessig, Xylol und Aceton. Das Salz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol bei 217° unter Dunkelfärbung und schwacher Zersetzung.

0,1548 g = 0,3126 g $CO_2$, 0,0633 g $H_2O$
0,1875 g = 22,6 ccm N (19°, 732 mm)
$C_{19}H_{18}O_7N_4$ Ber. C 55,01 H 4,38 N 13,52
Gef. C 55,08 H 4,58 N 13,57.

2-Phenyl-3-methyl-4-äthylchinolin (XII).

Aus 1,1-Diäthyl-3-phenyl-2,4-benzoxazin. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Nach der Fraktionierung im Vakuum, wobei der Hauptanteil zwischen 235 bis 236° bei 16 mm überging, erstarrte dieser bald von selbst kristallinisch. Ausbeute insgesamt 12 g Destillat aus 15 g Benzoxazin. Die Substanz ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther (Sdp. 40 bis 60°), aus dem sie in farblosen, bei 88,5° schmelzenden Nädelchen erhalten wird.

0,1378 g = 0,4428 g $CO_2$, 0,0872 g $H_2O$
0,1694 g = 8,8 ccm N (23°, 729 mm)
$C_{18}H_{17}N$ Ber. C 87,39 H 6,93 N 5,67
Gef. C 87,64 H 7,08 N 5,75.

Pikrat durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung. Zum Umkristallisieren eignet sich wegen der Schwerlös-

[46]) Beyer (J. pr. Ch. 33, 401) gibt 191° an.
[47]) B. 37, 1325 (1904).

lichkeit in Alkohol besser Aceton, aus dem es in großen, gelben Kristallen von rhomboedrischem Habitus erhalten wird, die bei 209 bis 210° schmelzen.

0,1349 g = 0,3002 g $CO_2$, 0,0540 g $H_2O$
0,1242 g = 13,1 ccm N (18°, 732 mm)
$C_{24}H_{20}O_7N_4$ Ber. C 60,48 H 4,23 N 11,77
Gef. C 60,69 H 4,48 N 11,92.

2-Methyl-4-phenylchinolin (X).

Aus 1-Phenyl-1,3-dimethyl-2,4-benzoxazin. Für den Versuch standen nur noch kleine Mengen Material zur Verfügung. Die nach dem Alkalisieren mit Ammoniak unmittelbar in Äther aufgenommene Substanz erstarrte nach dem Abdestillieren des Äthers kristallinisch und schmolz nach einmaligem Umlösen aus wenig Methylalkohol bei 99°. Das Pikrat, das aus Benzol umkristallisiert wurde, wies den Smp. 201 bis 202° auf. In der Literatur werden die Schmelzpunkte 98 bis 99°[48]) bzw. 205 bis 206°[49]) angegeben.

2,3-Dimethyl-4-phenylchinolin (XIII).

Aus (o-Acetylaminodiphenyl)-äthylcarbinol. Nach dem Alkalisieren erstarrt das Reaktionsprodukt rasch; es kann direkt abgesaugt werden (2 g aus 2,7 g Carbinol). Der Körper ist leicht löslich in Alkohol sowie Benzol und kristallisiert aus Petroläther (Sdp. 75 bis 90°) in farblosen Nadeln vom Smp. 119,5 bis 120° aus.

0,0844 g = 0,2706 g $CO_2$, 0,0514 g $H_2O$
0,1384 g = 7,7 ccm N (24°, 729 mm)
$C_{17}H_{15}N$ Ber. C 87,50 H 6,49 N 6,01
Gef. C 87,44 H 6,82 N 6,13.

Der Schmelzpunkt des Pikrats (aus Alkohol) liegt bei 184°.

## IV. o-Acetylaminophenylolefine.

3-(o-Acetylaminophenyl)penten α-Verbindung (XXIII—XXVI).

15 g (o-Benzoylaminophenyl)-diäthylcarbinol wurden der Zersetzungsdestillation im Vakuum unterworfen. Es ergaben sich drei Fraktionen. Die zwischen 134 und 150° und 150 bis 200° übergehenden Anteile erstarrten teilweise kristallinisch; die dritte Fraktion bis 214° blieb flüssig. Die in den ersten beiden Fraktionen ausgeschiedenen Kristalle waren miteinander identisch und besaßen nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Smp. 121°. Die

[48]) Geigy und Königs, B. 18, 2406 (1885).
[49]) Königs und Meimberg, B. 28, 1039 (1895).

Vermutung, daß Benzoesäure vorliege, hat eine Mischprobe, bei der sich keine Schmelzpunktsdepression ergab, als richtig erwiesen. Die ölig bleibenden Anteile der Destillate 1 und 2 wurden nun einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das dabei im Destillierkolben zurückbleibende Öl lieferte ein Pikrat vom Smp. 132,5 bis 133° und konnte dadurch als 1,1-Diäthyl-3-phenyl-2,4-benzoxazin identifiziert werden. Auch die dritte ölig bleibende Fraktion bestand fast vollständig aus dieser Verbindung.

Das mit Wasserdampf übergegangene Öl, das mit Hilfe von Äther gesammelt wurde, zeigte ausgesprochen basische Eigenschaften und ungesättigten Charakter, entfärbte Bromwasser, reduzierte alkalische Permanganatlösung in der Kälte und lieferte mit verdünnter Schwefelsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches, aus heißem Wasser in haarfeinen, filzigen, weißen Nadeln kristallisierendes Sulfat vom Smp. 180,5 bis 181°.

0,1608 g = 0,3720 g $CO_2$, 0,1123 g $H_2O$
0,1538 g = 9,4 ccm N (23°, 728 mm).
0,2338 g = 0,1278 g $BaSO_4$

$C_{22}H_{30}N_2 . SO_4H_2$ Ber. C 63,10 H 7,71 N 6,70 S 7,67
Gef. C 63,09 H 7,81 N 6,75 S 7,51

Dieselbe Base war mir schon begegnet, als ich versucht hatte, (o-Aminophenyl)-diäthylcarbinol (aus 22 g Anthranilsäuremethylester) durch eine Vakuumdestillation zu reinigen, wobei neben dem festen Carbinol (6 g) ein dünnflüssiges Öl (13 g) mit basischen Eigenschaften entstanden war, das mit verdünnter Schwefelsäure das gleiche, schwer lösliche Sulfat lieferte. Am besten konnte diese Base erhalten werden durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von (rohem) (o-Aminophenyl)-diäthylcarbinol (20 g) in 200 ccm 35prozentiger Schwefelsäure. Die Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Ich sammelte das übergegangene Öl mit Äther, trocknete die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat, verdampfte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Farbloses, ätherisch riechendes Öl vom Sdp. 119,5 bis 121° (15 mm). Ausbeute 90 %.

0,1060 g = 0,3182 g $CO_2$, 0,0916 g $H_2O$
0,2424 g = 19,2 ccm N (23°, 729 mm).

$C_{11}H_{15}N$ Ber. C 81,92 H 9,38 N 8,69
Gef. C 81,87 H 9,67 N 8,75.

Nach diesen Ergebnissen muß angenommen werden, daß in der Substanz 3-(o-Aminophenyl)-$\Delta$ 2,3-penten (XXII) vorliegt.

Acetylverbindung: 2 g Base werden mit 5 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gemischt und zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Fügt man dann zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids 50 ccm Wasser hinzu, so

bleibt ein Öl zurück, das hie und da ohne weiteres Zutun fest wird, andernfalls muß es in Äther aufgenommen werden. Die ätherische Lösung wird mit Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende, zunächst ölige Rückstand (1,5 g) erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzinkohlenwasserstoffen, leicht löslich. Aus Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) wird sie in langen, farblosen Nadeln vom Smp. 67 bis 67,5° erhalten. Ihre Chloroformlösung entfärbt beim Schütteln Bromwasser; die ätherische Lösung reduziert alkalisches Permanganat. Bei der Destillation im Vakuum geht die Substanz unverändert über.

0,1104 g = 0,3115 g $CO_2$, 0,0848 g $H_2O$
0,1623 g = 10,2 ccm N (23°, 729 mm)
$C_{13}H_{17}ON$ Ber. C 76,79 H 8,44 N 6,89
Gef. C 76,95 H 8,60 N 6,95.

Versuche zur Bildung von 1,1-Diäthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin und 2,3-Dimethyl-4-äthylchinolin aus 3-(o-Acetylaminophenyl)penten: Das Olefin löst sich bei Zimmertemperatur in konz. Schwefelsäure; gießt man nach kurzem Stehen in Wasser, so erhält man eine klare Lösung, die beim Übersättigen mit Ammoniak ein Öl ausscheidet. Dieses liefert ein Pikrat vom Smp. 137,5°, ist also das Benzoxazin. Dieselbe Wirkung konnte durch Erhitzen des Olefins mit 20prozentiger Salzsäure bis zur Lösung erzielt werden.

Erhitzt man gleiche Mengen Olefin und Phosphorpentoxyd (etwa je 0,2 g), so kann man auch nach mehrstündigem Stehen unter Schutz vor Luftfeuchtigkeit das Olefin durch absoluten Äther unverändert wieder ausziehen. Erhitzt man das Gemisch dagegen auf 150°, so läßt sich mit Äther nichts mehr extrahieren.

Gleichviel, ob das Olefin-Phosphorpentoxydgemisch erhitzt worden ist oder nicht, so bildet sich auf Zusatz von wenig (1—2 ccm) Wasser, wobei die Temperatur bis auf 120 bis 130° steigt, das Chinolin (identifiziert durch das Pikrat, Smp. 217°). Fügt man dagegen zu den Gemischen viel (10 bis 15 ccm) Wasser, so ergibt sich in beiden Fällen der Hauptsache nach unverändertes, in verdünnter Säure unlösliches Olefin; doch findet man in der sauren Lösung eine Kleinigkeit Chinolin.

Wird das Olefin mit einer Lösung von Phosphorpentoxyd in der gleichen Gewichtsmenge Wasser auf 150° erhitzt, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung, aus der Ammoniak das Benzoxazin (identifiziert durch das Pikrat) ausfällt.

Das Benzoxazin erleidet beim Erhitzen mit der Lösung von Phosphorpentoxyd in Wasser, auch wenn diese noch bedeutend weniger Wasser enthält (1 : ¼) keine Veränderung. Über

die Deutung der vorstehenden Versuche siehe im Theoretischen Teil S. 23 f.

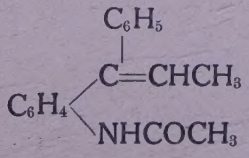
3-(o-Acetylaminophenyl)penten β-Verbindung (XXIII—XXVI).

Bei der Destillation von 15 g (o-Acetylaminophenyl)-diäthylcarbinol bei 12 bis 13 mm gingen zunächst 8,2 g zwischen 134 bis 140° über; dann folgten weitere 3,8 g zwischen 150 und 160°, die, in einer Kältemischung abgekühlt, größtenteils erstarrten. Als die erste Fraktion einer abermaligen Destillation unterworfen wurde, destillierte die Hauptmenge zwischen 129 und 136°. Diese Fraktion, die nicht zum Erstarren zu bringen war, erwies sich als löslich in verdünnter Säure und konnte durch Überführung in das schon mehrmals erwähnte Pikrat vom Smp. 137,5° als 1,1-Diäthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin identifiziert werden. Ein kleiner zwischen 144 und 160° kommender Nachlauf verhielt sich beim Abkühlen in einer Kältemischung wie Fraktion 2 von der ersten Destillation und wurde deshalb mit dieser zusammen aufgearbeitet. Nach dem Abpressen auf einem vorgekühlten Tonteller wies die Kristallisation den Smp. 36 bis 37° auf. Die Substanz war unlöslich in verdünnten Säuren, wurde aber von allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen. Durch Ausfrierenlassen aus wenig Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) konnte der Smp. auf 45 bis 46° erhöht werden. Lange, farblose Nadeln.

0,1366 g = 0,3833 g $CO_2$, 0,1038 g $H_2O$
0,1212 g = 7,7 ccm N (17°, 721 mm)
$C_{13}H_{17}ON$ Ber. C 76,79 H 8,44 N 6,89
Gef. C 76,53 H 8,50 N 7,09.

Schüttelt man eine Chloroformlösung der Substanz mit Bromwasser, so wird dieses entfärbt. Die ätherische Lösung reduziert wässriges Permanganat unter Abscheidung von Braunstein. Essigsäureanhydrid wirkt bei Zimmertemperatur auf den Körper nicht ein. Beim Kochen mit konz. Salzsäure tritt nach einiger Zeit Lösung unter Bildung des Benzoxazins ein, das wiederum mit Hilfe des Pikrates identifiziert wurde. Nach dem Ergebnis der Analyse und dem eben beschriebenen Verhalten muß der Körper als ein 3-(o-Acetylaminophenyl)penten angesprochen werden.

o-Acetylaminodiphenylpropylen.



2 g o-Aminodiphenylpropylen, bereitet nach Störmer und Finke[50]) durch Kochen von (o-Aminodiphenyl)-äthylcarbinol mit 30prozentiger Schwefelsäure, wird mit 5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, wobei Lösung eintritt. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur werden 50 ccm Wasser zugegeben, worauf sich die Acetylverbindung (2 g) kristallinisch abscheidet. Sie ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Alkohol, schwer in Benzinkohlenwasserstoffen. Zum Umkristallisieren wird Petroläther (Sdp. 75 bis 90°) benützt. Schräg abgeschnittene, taflig ausgebildete Prismen, die zu Drusen vereinigt sind, vom Smp. 76,5 bis 77,5°.

0,1380 g = 0,4100 g $CO_2$, 0,0872 g $H_2O$
0,1374 g = 7 ccm N (22°, 733 mm)
$C_{17}H_{17}ON$ Ber. C 81,23 H 6,83 N 5,58
Gef. C 81,03 H 7,07 N 5,69.

Schüttelt man die Chloroformlösung der Substanz mit Bromwasser, so wird dieses entfärbt. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure geht die Substanz in Lösung; nach dem Erkalten fällt daraus Ammoniak 1-Phenyl-1-äthyl-3-methyl-2,4-benzoxazin aus, das durch den Smp. (98,5° und Mischprobe) identifiziert wurde.

### V. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diacetanilid.

Es wurden mehrere Versuche ausgeführt, bei denen wechselnde Mengen Phenylmagnesiumbromid (3½ bis 5 Mole auf 1 Mol Diacetanilid) zur Anwendung kamen. Auch in der Aufarbeitung unterschieden sich diese Versuche etwas voneinander. Das Ergebnis aber war im wesentlichen in allen Fällen das gleiche; die nicht bedeutenden Unterschiede in den Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten können allein schon durch die Art der Aufarbeitung bedingt sein. Stets wurden in größerer Menge als Umsetzungsprodukte erhalten Acetanilid und Diphenyl-methyl-carbinol. Anilin entstand immer nur in kleiner Menge; Acetophenon konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Ich glaube, mich darauf beschränken zu dürfen, hier einen Versuch näher zu beschreiben.

Zu einer Lösung von ätherischem Phenylmagnesiumbromid, die aus 9 g Magnesium, 54 g Brombenzol und 200 ccm absolutem Äther in der üblichen Weise bereitet worden war, ließ ich 12 g Diacetanilid[51]) in 150 ccm absolutem Äther gelöst tropfen. Nachdem die Reaktionskomponenten unter Kühlung vereinigt worden waren,

---

[50]) B. 42, 3123 (1909).

[51]) Dargestellt nach Bistrzycki und Ulffers (B. 27, 91 [1894]. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Rohprodukt vor der Kristallisation aus Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) zur Entfernung von unverändertem Acetanilid im Vakuum zu fraktionieren.

wurde das Gemisch sechs Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten zersetzte ich in der üblichen Weise mit Eiswasser und säuerte mit verdünnter Salzsäure schwach an. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet; beim Abdunsten des Äthers hinterblieben ca. 20 g teilweise erstarrende Substanz, die mit Wasser ausgekocht wurde. Aus dem wässrigen Auszug wurden 6,5 g Acetanilid erhalten. Der in Wasser unlösliche Anteil wurde nach dem Trocknen aus Petroläther (Sdp. 75 bis 90°) fraktioniert kristallisiert, wobei sich 8 g Diphenyl-methylcarbinol in weißen Nadeln vom Smp. 81,5 bis 82,5° ergaben [52]) (Mischprobe mit einem aus Acetophenon und Phenylmagnesiumbromid dargestellten Vergleichspräparat). Die Petroläther-Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen 5 g nicht kristallisierbares, offensichtlich uneinheitliches Öl.

Die wässrige Schicht, die bei der Zersetzung der Grignardverbindung erhalten wurde, versetzte ich nach der Abtrennung vom Äther mit Ammonchlorid, machte sie schwach ammoniakalisch und ätherte sie aus. Im Rückstand dieses ätherischen Auszugs fanden sich nur kleine Mengen von Acetanilid (1 g) und Anilin vor, die durch Wasserdampfdestillation getrennt wurden. Die Identifizierung des Anilins erfolgte durch Bestimmung des Siedepunkts im Apparat von Siwoloboff, durch die Chlorkalkreaktion und Überführung in Acetanilid.

[52]) Klages, B. 35, 2646 (1902), gibt 81° an.

# Lebenslauf.

Ich, Paul Weisert, bin am 25. Februar 1904 in Oberndorf a. N. als Sohn des damaligen Postsekretärs Robert Weisert und seiner Frau Johanna geb. Daxer geboren. Vom Frühjahr 1910 bis zum Herbst 1911 besuchte ich die Volksschule in Oberndorf. Dann kam ich infolge Versetzung meines Vaters nach Tübingen, wo ich zuerst noch ein Jahr die Elementarschule und weiterhin das Gymnasium besuchte, an dem ich im Februar 1922 die Reifeprüfung bestand. Im S. S. 1922 begann ich an der hiesigen Universität das Studium der Chemie. Im Dezember 1924 bestand ich das erste, im Februar 1926 das zweite Verbandsexamen. Seither arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Kliegl an meiner Dissertation.